

Beiträge zur Cyclopropyl-Allyl-Umwandlung

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Werner Weisheit

aus Kassel

Marburg 1967

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Beiträge zur Cyclopropyl-Allyl-Umwandlung

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Werner Weisheit

aus Kassel

Marburg 1967

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als Dissertation angenommen
am 20.1. 1967

Tag der mündlichen Prüfung: 1.2.1967

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Kirmse

Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Meinen Eltern in Dankbarkeit

von

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554411_0049

Inhaltsübersicht.

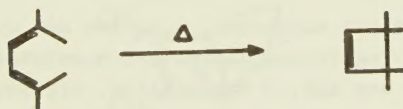
	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Aufgabenstellung	5
2. Solvolysereaktionen	
2.1. Cyclopropyltosylate	6
2.2. Bicyclische Cyclopropylverbindungen	7
2.2.1. endo-Norcaran-7-bromid und exo-Norcaran-7-bromid	8
2.2.2. Bicyclo(3.1.0)hexan	13
2.2.3. Zusammenfassung	14
3. Alkalische Spaltung von Nitrosoharnstoffen	
3.1. Carboniumionen	15
3.2. Desaminierungsreaktionen	17
3.3. Mechanismus der alkalischen Spaltung von Nitrosoharnstoffen	20
3.4. Spaltung von N-Nitroso-N-norcaran- 7-exo-harnstoff bei hoher Basen- konzentration	22
3.4.1. Spaltung von N-Nitroso-N-norcaran- 7-exo-harnstoff mit Methylat in Ge- genwart von Bromid und Azid	23
3.5. Spaltung von N-Nitroso-N-norcaran- 7-exo-harnstoff mit schwachen Basen	27
4. Alkalische Spaltung von N-Nitroso-N- bicyclo(3.1.0)hexyl-6-exo/endo-harn- stoff	33
5. Zusammenfassung	37

Experimenteller Teil.		Seite
6. - 11.	Ausgangssubstanzen	38
12.	Alkalische Zersetzung von Nitrosoharnstoffen	50
13.	Vergleichssubstanzen	50
14.	Solvolyse des endo-Norcaran-7-bromids	55
15.	Gaschromatographie	59
16.	Anhang	
	NMR-und IR-Spektren	64
	Literaturverzeichnis	71

1. Einleitung.

Schon längere Zeit sind Ringöffnungen an substituierten Cyclopropanringen unter Ausbildung eines Allylsystems bekannt. So wie die intramolekularen Cyclisierungen von Polyenen oder die intermolekularen Cycloadditionen der Olefine wurden sie unlängst aufgrund der erweiterten Hückel-Theorie als "elektrocyclische" Reaktionen theoretisch gedeutet ¹⁾. Diese von R. Hoffmann erweiterte LCAO-MO-Methode beinhaltet gleichzeitig σ - und π -Elektronenbeziehungen ²⁾. Kennzeichnend für elektrocyclische Reaktionen sind die sterischen Umordnungen an den beteiligten Kohlenstoffatomen. Nach Untersuchungen von Woodward und Hoffmann ¹⁾, Longuet-Higgins ³⁾ und K. Fukui ⁴⁾ ist für den Reaktionsverlauf die Symmetrie des obersten besetzten Zustandes des betreffenden konjugierten Systems maßgebend. Betrachtet man zum Beispiel die thermische Cyclisierung

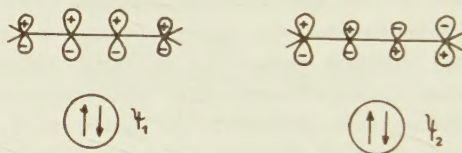
Gl.1



von Butadienen (Gl.1), so würde schematisch folgendes gelten: die 4π -Elektronen des Diens besetzen im Grundzustand zwei Molekularbahnen (Hundsche Regel). Die Cyclisierung geschieht über den obersten besetzten

Zustand ψ_2 , welcher 1,4-antibindend ist. Soll sich eine σ -Bindungsbeziehung zwischen den endständigen C-Atomen ausbilden, so muß die Anordnung der entspre-

Abb. 1



chenden Orbitale durch Verdrehen geändert werden und zwar so, daß sich gleiche Vorzeichen gegenüberstehen (Abb.2). Die Drehung der Orbitale erfolgt gleichsinnig und wird als "conrotatorisch" bezeichnet.

Abb. 2



Die Reaktion ist umkehrbar, d.h. aus dem Cyclobuten kann durch Ringöffnung das Butadien entstehen. Dabei werden, wie aus Abb. 3 ersichtlich, die Substituenten um 90° verdreht. Geschieht die Cyclisierung photochemisch so wird im Butadien der nächst höhere (1,4-

Abb. 3



bindende) Zustand besetzt. Der Ringschluß muß jetzt disrotatorisch erfolgen (Abb.3).

Allgemein gilt für ein konjugiertes System mit $4n\pi$ -Elektronen (n = ganzzahlig) für den Ringschluß bzw. die Ringöffnung:

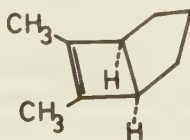
Grundzustand (thermisch): Conrotation

Angeregter Zustand (photochemisch): Disrotation

Bei einem konjugiert offenkettigen System mit $(4n + 2)\pi$ -Elektronen, z.B. bei Hexatrienen, kehren sich die Verhältnisse um. Hier ist bei Reaktionen im Grundzustand des Moleküls die oberste besetzte Molekularbahn 1,6-bindend, der Ringschluß muß hier unter Disrotation ablaufen, während bei der photolytischen Cyclisierung Conrotation auftritt.

Bei geeigneter Substitution an den betrachteten Systemen sind die elektrocyclischen Reaktionen in hohem Maße stereospezifisch. Nur in Sonderfällen wird ein anderer Reaktionsablauf erzwungen. So erfolgt die Ringöffnung im 6,7-Dimethyl-bicyclo(3.2.0)hepten-(6) bei 400° langsam unter Disrotation, weil die an sich bevorzugte Conrotation durch den Fünfring unmöglichgemacht wird ¹⁾ (Abb.4).

Abb.4



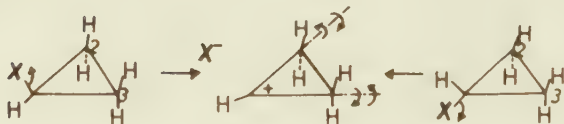
Ein besonderes Interesse beansprucht die Umwandlung von Cyclopropylverbindungen in Allylderivate. Nach Untersuchungen von Woodward und Hoffmann gibt es drei Möglichkeiten für Reaktionen im Grundzustand ¹⁾.

- a.) Cyclopropyl-Kation $\rightarrow$ Allyl-Kation (Disrotation)
- b.) Cyclopropyl-Radikal $\rightarrow$ Allyl-Radikal (Conrotation)
- c.) Cyclopropyl-Anion $\rightarrow$ Allyl-Anion (Conrotation)

Hier soll nur der Fall a.) behandelt werden, der für die Untersuchungen in dieser Arbeit wichtig war. Man kann dabei zwei Reaktionstypen unterscheiden.

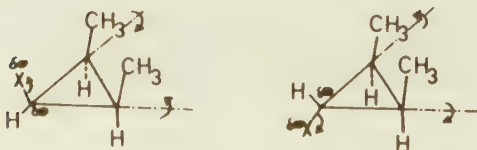
- 1.) Durch heterolytische Abspaltung eines Substituenten entsteht ein Cyclopropyl-Kation. Dieses erleidet Ringöffnung unter Disrotation, wobei die Bindung zwischen den Atomen C_2 und C_3 gesprengt wird, und die H-Atome in die Ebene des Allylkations gedreht werden. Es liegt ein Zweischritt-Mechanismus vor (Abb.5). Welche der beiden Disrotationsmöglichkeiten bevorzugt wird, hängt von sterischen Faktoren ab.

Abb.5



- 2.) Abspaltung der Gruppe X und Ringöffnung laufen gleichzeitig ab (Synchronprozess). Nach Hoffmann ist hier die Richtung der Disrotation von der Stellung der austretenden Gruppe abhängig.

Abb.6



Er fand, daß die zum Substituenten X trans-ständigen Gruppen nach außen rotieren, d.h. die Drehrichtung wird durch die Anordnung der Substituenten (cis- oder trans) vorgegeben (Abb.6).

1.1 Aufgabenstellung.

An bicyclischen Cyclopropansystemen sollten zwei Möglichkeiten der Bildung von Cyclopropylkationen untersucht werden.

a.) Solvolyse.

Zu Beginn dieser Arbeit gab es nur wenige Veröffentlichungen, die sich mit der Solvolyse von Cyclopropylverbindungen befaßten. Die Ursache für das Auftreten von Allylsystemen als Endstufe war unbekannt. Es sollte deshalb versucht werden, ob sich bei der Solvolyse mit einem stark nukleophilen Agens Cyclopropylverbindungen als Endprodukte nachweisen ließen, oder ob sich ausschließlich Allylsysteme bildeten.

b.) Spaltung von Nitrosoharnstoffen.

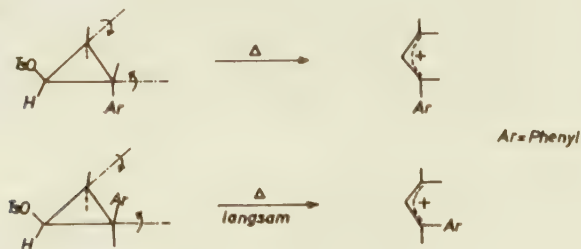
Durch alkalische Spaltung von Nitrosoharnstoffen kann man Carboniumionen erzeugen. Diese Reaktion sollte auf Cyclopropylverbindungen angewandt werden. Von Interesse war auch der Einfluß von Substituenten, hier in Form eines Ringes von mittlerer Größe, auf die Art der entstehenden Produkte.

2. Solvolysereaktionen.

2.1. Cyclopropyltosylate.

In neuester Zeit wurden mehrere Untersuchungen über die Solvolyse von Cyclopropylverbindungen bekannt. Ins Auge fallend ist, daß hierbei ungesättigte Verbindungen durch Öffnung des Cyclopropanringes entstehen. Ausgangsmaterial waren meist substituierte Cyclopropyltosylate, die in Eisessig mit Natriumazetatzusatz bei erhöhter Temperatur umgesetzt wurden. Obwohl die erwarteten Cyclopropylazetate, wie Blindversuche zeigten, unter den gewählten Reaktionsbedingungen stabil sind, entstanden die entsprechenden Allylverbindungen ⁵⁻⁸). Durch Ermittlung der Solvolysengeschwindigkeiten von cis- und trans-Phenylcyclopropyltosylat konnte die Theorie von Hoffmann untermauert werden ⁷). Das cis-2-Phenylcyclopropyltosylat solvolysiert unter den gleichen Bedingungen um den Faktor 15 langsamer als die trans-Verbindung, da die einwärts gerichtete Rotation der Arylgruppe sterischer Hinderung unterliegt. Daß dabei gleichzeitig ein instabileres Kation entsteht, ist nicht ausschlaggebend. Die beiden Cinnamylkationen stehen unter diesen Reaktionsbedingungen miteinander im Gleichgewicht. (Abb.7)

Abb.7



Der Verlauf ist 1. Ordnung. Anhand der Geschwindigkeitskonstanten bei der Solvolyse von Cyclopropyltosylat und

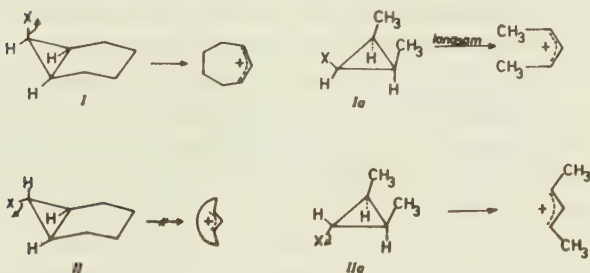
Cyclopropylazetat konnten die Autoren zeigen, daß die Reaktion direkt vom Cyclopropyltosylat zum Allylazetat führt. Das Allyltosylat ist keine Zwischenstufe, die Reaktion verläuft synchron ⁷⁾.

Bemerkenswert ist die Reaktionsträgheit der Cyclopropylverbindungen bei S_N1 - und S_N2 -Reaktionen. Verglichen mit der Solvolysengeschwindigkeit von Cyclohexyltosylat in Eisessig ist die von Cyclopropyltosylat unter den gleichen Bedingungen um den Faktor $2 \cdot 10^{-5}$ kleiner ⁹⁾. Neben der teilweisen Ladungsdelokalisation im Dreiring ⁹⁾ und der Zunahme des Doppelbindungscharakters durch Wechselwirkung mit den Orbitalen der Substituenten ¹⁰⁾, wird die innere Spannung ("I-Strain") als Grund hierfür angeführt ¹¹⁾¹²⁾.

2.2. Bicyclische Cyclopropylverbindungen.

Während bei den cis-substituierten Cyclopropanen die Ringöffnung gegenüber den trans-Verbindungen erschwert ist, findet man bei bicyclischen Systemen umgekehrte Verhältnisse. So solvolysieren die endo-Verbindungen, welche den cis-substituierten Cyclopropanen entsprechen, schneller als die exo-Verbindungen (Abb.8).

Abb.8



Bei I ist die Synchronreaktion durch die cis-Allylkonfiguration des Endproduktes begünstigt im Gegensatz zu Ia, wo sterische Hinderung der Methylgruppen die Ringöffnung erschwert. Dagegen verläuft die Solvolyse des trans-Produktes (IIa) glatt. Die entsprechende Reaktion am Bicyclus (II) ist stark behindert, da trans-Öffnung in nicht zu großen Ringen unmöglich ist ¹³⁾. Die Solvolyse verläuft hier nur sehr langsam.

2.2.1. endo-Norcaran-7-bromid und exo-Norcaran-7-bromid.

Viele dieser Befunde und deren Deutung lagen zur Zeit der eigenen Untersuchungen an den isomeren Norcaranbromiden noch nicht vor. Es war daher schwierig, eine plausible Erklärung für den Reaktionsverlauf zu finden. Umsetzungen von endo-Norcaran-7-bromid in Methanol oder 4-molarer Kaliummethyllatlösung bei 150° im Bombenrohr ergaben neben geringen Beimengungen zwei Hauptprodukte, Cycloheptadien und Cycloheptenylmethyläther. Das exo-Bromid wurde unter den gleichen Bedingungen nicht angegriffen. Es wurde zuerst mit exo-Bromid verunreinigtes endo-Bromid eingesetzt.

Cycloheptadien und der Cycloheptenylmethyläther wurden gaschromatographisch getrennt und anhand ihrer IR-Spektren, NMR-Spektren und einer Analyse identifiziert (siehe experimenteller Teil). Zum Vergleich wurden die IR-Spektren von auf anderem Wege hergestellten Proben der beiden Verbindungen herangezogen.

Die Solvolyse erfolgte auch in reinem Methanol. Der Anteil an Cycloheptenylmethyläther war jedoch wesentlich geringer als bei den Versuchen mit Methylat. Ohne Methanol entstanden Cycloheptadien und Bromwasserstoff.

Die in der Literatur angegebenen Solvolysen von Cyclopropylderivaten werden zum Teil in basenunabhängige¹⁴⁻¹⁶⁾ und basenabhängige Reaktionen¹⁷⁻¹⁹⁾ unterteilt.

					Bemerkung		
Norc.- bromid (endo)	4-m KOCH ₃ (ml)	CH ₃ OH (ml)	T grd.	t (h)	%Cyclo- hepta- dien	%Methyl- äther	
o,175g	6	-	150	24	53	47	a
o,350g	10	-	150	100	70	30	b
o,350g	10	-	150	150	78	22	b
+) 8,750g	120	-	125	42	40	60	a
+) 8,750g	120	-	125	90	58	42	b
o,350g	-	10	150	90	95	5	b

Tabelle I

Übersicht über die Ansätze und ihre Reaktionsbedingungen. Die mit ⁺) bezeichneten wurden im Autoklaven gemacht. Die Prozentzahlen sind Relativausbeuten und wurden gaschromatographisch ermittelt.

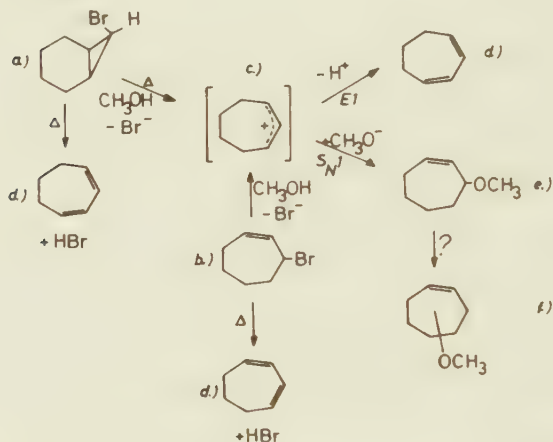
a = die Lösung enthielt nach beendeter Reaktion noch exo- und endo-Norcaranbromid.

b = die Lösung enthielt nach beendeter Reaktion noch exo-Norcaranbromid.

Um einen Anhaltspunkt über den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurde reines endo-Norcaran-7-bromid in Äthanolanin bei 130° solvolysiert. Eine zweite Solvolyse wurde mit endo-Bromid durchgeführt, das mit 12% exo-Bromid verunreinigt war. Die Reaktion folgt einem Zeitgesetz 1. Ordnung mit den Geschwindigkeitskonstanten

$$1,9 (1,8) \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}.$$

Schema I



Aufgrund dieser Ergebnisse und der Art der Reaktionsprodukte wurde auf ein Allylkation als Zwischenstufe geschlossen (siehe Schema I). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Umlagerung von a in das resonanzstabilisierte Allylkation c, welches dann schnell zu d und e weiterreagiert. Dabei steigt der Anteil der Substitution mit wachsender Methylenkonzentration.

Um das Reaktionsschema zu untermauern, wurde c. unter gleichen Bedingungen aus b. erzeugt. Die alkalische Hydrolyse von Allylhalogeniden verläuft bekanntlich nach dem S_N1 -Mechanismus. Die treibende Kraft hierfür ist in der Resonanzstabilisierung des intermediär auftretenden Allylkations zu suchen, welche auch die erhöhte Reaktivität der Allylhalogenide bedingt.

Tabelle II. Solvolyse von Cyclohepten-3-bromid.

Medium	Cycloheptadien	Äther	T	t
CH_3OH	90%	10%	150°	90 ^h
4-m $KOCH_3$	64%	36%	125°	95 ^h

Im großen und ganzen stimmen die Ausbeuten an den beiden Hauptprodukten aus dem Norcaranbromid und dem Cycloheptenylbromid überein. Der entstehende Methyläther scheint sich jedoch bei höherer Temperatur zu isomerisieren. Dabei spielt auch die Reaktionsdauer eine Rolle. Bei der gaschromatographischen Untersuchung auf einer Golay-Säule erschienen drei dicht beieinanderliegende Peaks unterschiedlicher Höhe, von denen der erste mit dem reinen 1-Cyclohepten-3-methyläther übereinstimmte. Dies konnte mit einer aus Cycloheptenylbromid und Kaliummethylat bei 80° hergestellten Probe nachgewiesen werden, die nicht isomerisiert war. Der aus dem Norcaranbromid gewonnene Äther war umso stärker isomerisiert, je länger die Reaktionsdauer und je höher die Temperatur war, wobei die beiden Isomeren den Anteil des

Cycloheptenylmethyläthers schließlich überstiegen. Bei einer späteren Untersuchung wurde dies auch für den Methyläther aus Cycloheptenylbromid festgestellt, der bei höheren Temperaturen als 80° entstand.

Der aus drei verschiedenen Substanzen bestehende Methyläther wurde in n-Pentan mit Wasserstoff und Platinkatalysator bei etwa 20° hydriert. Die gaschromatographische Analyse ergab nur eine Substanz (Cycloheptylmethyläther) mit geringerer Retentionszeit. Norcaranmethyläther schied als mögliche Komponente des Isomerenmischungs aus, weil er unter diesen Bedingungen nicht hydriert wurde. Die Verbrennungsanalyse gab gute Übereinstimmung mit der des reinen 1-Cyclohepten-3-methyläthers. Dadurch scheint gesichert, daß die drei isomeren Cycloheptenmethyläther entstehen.

Wie aus Tabelle I ersichtlich, geht der Anteil an Cycloheptenylmethyläther mit wachsender Reaktionsdauer zugunsten des Cycloheptadiens zurück. Ob hier ein Zusammenhang mit der Isomerisierung besteht, ist fraglich.

Die Solvolyse des exo-Norcaran-7-bromids führte zu keinem Ergebnis. Es wurde entweder fast oder ganz unverändert zurückerhalten. In Äthanolamin bei 130° hatte sich die Hälfte erst nach etwa 100 Stunden umgesetzt. Zum Vergleich seien die Solvolysen von exo- und endo-Norcaran-7-chlorid in Eisessig bei $124,6^{\circ}$ angeführt ²⁰⁾.

endo-Norcaran-7-chlorid: $k = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{sec}^{-1}$

exo-Norcaran-7-chlorid: $k \sim 8 \cdot 10^{-9} \text{sec}^{-1}$

2.2.2.

Ein stärker gespanntes System stellt das Bicyclo(3.1.0)hexan dar. Das 6,6-Dibrombicyclo(3.1.0)hexan lagert sich sehr leicht zu 1-Cyclohexen-2,3-dibromid um ²¹⁾. Mit wäßriger Silbernitratlösung solvolysiert es 200 mal schneller als Norcaran-7,7-dibromid und Cyclopropyl-1,1-dibromid unter den gleichen Bedingungen ²²⁾. Die Dichlorverbindung ist in ihrem Verhalten ähnlich, während Norcaran-7,7-dichlorid und 8,8-Dichlorbicyclo(5.1.0)octan gegen wäßrige Silbernitratlösung unempfindlich sind ²³⁾²⁴⁾. Bei der Anlagerung von Dichlorcarben an Norbornylen konnte nur umgelagertes Produkt isoliert werden ²⁵⁾²⁶⁾.

2.2.3. Zusammenfassung.

- 1.) endo-Norcaran-7-bromid und Cycloheptenylbromid geben mit Methylat die gleichen Produkte in annähernd gleichen Anteilen. Daraus kann man schließen, daß beide Reaktionen eine gemeinsame Zwischenstufe, das Cycloheptenylkation haben.
- 2.) Die Solvolyse des endo-Norcaran-7-bromids in Methanol ist unimolekular. Auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, die Bildung des Allylkations, folgen Eliminierung und Substitution zu Cycloheptadien und 1-Cyclohepten-3-methyläther.
- 3.) Die Reaktion verläuft synchron. Ein Cyclopropylkation als Zwischenstufe sollte von dem stark nukleophilen Methylat als Norcaranmethyläther abgefangen werden. Norcaranäther wurde jedoch nicht gebildet. Außerdem müßten die Solvolysen von exo- und endo-Norcaran-7-bromid dann ungefähr gleich schnell verlaufen, wenn sie zu dem gleichen Cyclopropylkation führen. Bei einer Synchronreaktion ist dagegen die Solvolyse des endo-Norcaran-7-bromids gegenüber der exo-Verbindung bevorzugt (vgl. S. 7).

3. Alkalische Spaltung von Nitrosoharnstoffen.

3.1. Carboniumionen.

Wie die Solvolyse von bicyclischen Cyclopropylverbindungen gezeigt hat, handelt es sich hier um eine Synchronreaktion. Aus der Ausgangsverbindung bildet sich unmittelbar ein Allylkation. Ein Cyclopropylkation tritt nicht auf. Der Verlauf der Ringöffnung hängt dabei von der Stellung der austretenden Gruppe ab; aufgrund einfacher sterischer Faktoren reagieren die endo-Verbindungen bevorzugt. Wenn intermediär ein Cyclopropylkation auftreten würde, müßte sich das in folgender Weise bemerkbar machen: die Reaktion von endo- und exo-Verbindungen verliefte ungefähr gleich schnell, da beim ebenen Carboniumion für die Richtung der Rotation, mit der die Ringöffnung erfolgt, keine Auswahlregel mehr besteht ⁵⁾.

Carboniumionen sind dreifach substituierte, einfach positiv geladene Kohlenstoffatome. Ihre Entstehung ist durch die energetisch ungünstige Herabsetzung der kovalenten Bindigkeit von 4 auf 3 im allgemeinen erschwert. Die Bindungen zwischen dem positiv geladenen Kohlenstoff und den drei Substituenten gehören dem trigonal-planaren sp^2 -Typ an. Dementsprechend wird bei Abnahme der Koplanarität eine Abnahme der Stabilität festgestellt. Eine Stabilisierung kann durch Ladungsdelokalisation eintreten, wie z.B. bei den Triphenylmethyl-carboniumionen, die in Form ihrer Salze isoliert werden können. In dieselbe Kategorie, wenn auch von wesentlich geringerer Stabilität, gehören Allyl- und Cyclopropyl-Kationen ²⁷⁾, wobei das delokalisierte Allylkation das energieärmere Isomere darstellt.

Je nach Bildungsweise haben Carboniumionen verschiedene Eigenschaften, bzw. verschieden hohe Energie und Lebensdauer. Ein Beispiel hierfür ist die Entstehung von Car-

boniumionen in einer Desaminierungsreaktion oder durch Solvolyse des entsprechenden Tosylates ²⁸⁾²⁹⁾. Das bei der Solvolyse entstehende Carboniumion kommt häufig durch anchimere Beteiligung zustande: die Tosylgruppe in α -Stellung wird durch Substituenten in β -Stellung "herausgedrückt". Es liegt ein sogenanntes Brückencarboniumion vor. Bei der Desaminierung ist die treibende Kraft zur Bildung des Carboniumions die Abspaltung des Stickstoffmoleküls. Die Aktivierungsenergie hierfür beträgt ungefähr ein Fünftel der Aktivierungsenergie der Solvolyse ³⁰⁾. Das Carboniumion hat hier stärker den Charakter eines "freien Ions", es ist reaktionsfähiger. Dementsprechend tritt ein Unterschied in der prozentualen Zusammensetzung der Endprodukte bei Solvolyse und Desaminierung auf. Bei der Desaminierung ist die Umlagerung wesentlich stärker ³⁰⁾.

Der Nachweis der Carboniumionen richtet sich nach deren Stabilität. Sind sie beständig, so wird er durch Gefrierpunktserniedrigung, elektrolytische Leitfähigkeit, Absorptionsspektren usw. geführt. Sind sie nur kurzlebig, so müssen indirekte Methoden herangezogen werden, wie die Bildungstendenz aus Massenspektren, aus den Reaktionskonstanten der Reaktionen, bei denen ein Carboniumion auftreten soll, Struktur und Zusammensetzung der Reaktionsprodukte und stereochemische Beziehungen zwischen Ausgangsverbindung und Produkt.

In unserem Fall tritt neben die Tatsache, daß endo- und exo-Bicyclen, anders als bei Solvolysen, gleich reagieren sollten, der ebenfalls indirekte Nachweis durch Abfangen mit nukleophilen Agenzien und Identifizierung der Reaktionsprodukte.

Während bei der Solvolyse von Cyclopropylverbindungen kein Cyclopropylkation als Zwischenstufe auftritt, kann dies der Fall sein, wenn die Tendenz zur heterolytischen

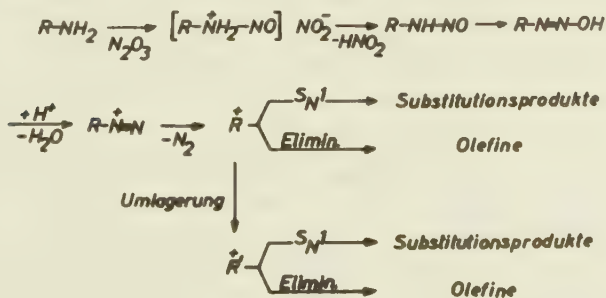
Abspaltung eines Substituenten groß gegenüber der Umlagerungstendenz in ein Allylkation ist. Aliphatische Diazoniumionen spalten schon bei Zimmertemperatur sehr leicht Stickstoff ab und gehen in ein Carboniumion über. Das sollte unter geeigneten Bedingungen auch für bicyclische Cyclopropyldiazoniumionen gelten. Da das Cyclopropyl-Kation sehr leicht in ein Allyl-Kation übergeht, muß die Abfangreaktion so schnell erfolgen, daß die Isomerisierung zurücktritt. Um das zu erreichen, müssen die dazu verwendeten Anionen

- 1.) stark nukleophil sein
- 2.) in hoher Konzentration vorliegen.

3.2. Desaminierungsreaktionen.

Eine Möglichkeit, Carboniumionen zu erzeugen, besteht in der Umsetzung von primären Aminen mit NaNO_2 und Essigsäure bzw. Salpetriger Säure in wäßriger Lösung. Die Reaktion führt über die N-Nitrosoverbindung durch Protonenwanderung zum instabilen Diazohydroxid. In protonenhaltigem Lösungsmittel entsteht unter Wasserabspaltung ein Diazoniumion. Im Gegensatz zur aromatischen Reihe spalten die aliphatischen Diazoniumionen

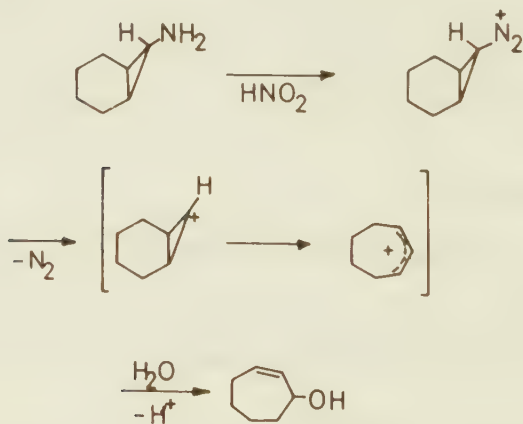
Schema II



ihren Stickstoff leicht ab (31-36). Das resultierende Carboniumion kann nun nach dem S_N1 - oder $E1$ -Mechanismus weiterreagieren. Die Substitution wird um so mehr überwiegen, je stärker nukleophil das substituierende Agens ist und je höher die Konzentration desselben ist, wobei auch die Stabilität des entstehenden Carboniumions eine Rolle spielt.

Desaminierungen von Cyclopropylaminen lieferten nur Allylderivate. Die unter den Reaktionsbedingungen (wäßrige, saure Lösungen von $NaNO_2$ bzw. $AgNO_2$) eventuell gebildeten Cyclopropanole sind in protonenhaltigem Medium unbeständig ⁶⁾. Für uns interessant ist die Desaminierung von 7-exo-Aminobicyclo(4.1.0)heptan. Die glatt verlaufende Reaktion lieferte neben einer Reihe nicht identifizierter Produkte in der Hauptsache 3-Cyclohepten-1-ol ³⁹⁾.

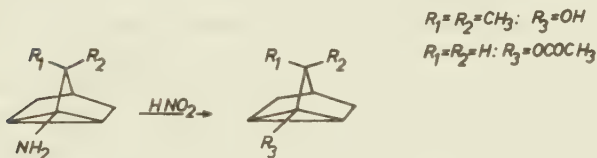
Gl. 2



Daß die Ringöffnung von Cyclopropylkationen zwischen den beiden ungeladenen Atomen erfolgt, konnte durch einen Versuch von Corey und Atkinsons gezeigt werden⁴¹⁾. Sie setzten l-d-Cyclopropylamin mit HNO_2 in wäßriger Lösung bei 0° um. Der Allylalkohol, den sie erhielten, war vollständig an C_2 deuteriert.

Einen anderen Verlauf nehmen die Desaminierungen von Apotricycylamin zu Apotricyclo⁴²⁾, von l-Aminonortricyclen zu l-Acetoxy-nortricyclen⁴³⁾ und von 3'-Amino-1:2-cyclopropanoacenaphten zu 3'-Chlor-1:2-cyclopropanoacenaphten⁴⁴⁾, bei denen keine Ringöffnung eintritt.

Gl.3



Der durch Gl.3 wiedergegebene Verlauf wird von den Autoren mit Hilfe der Bredtschen Regel erklärt, das Entstehen von 3'-Chlor-1:2-cyclopropano-acenaphten mit dem Auftreten eines Ionenpaares und anschließender $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion. Plausibler ist folgende Erklärung: aus Salpetriger Säure in stark salzsaurem Medium bildet sich Nitrosylchlorid, das einen radikalischen Mechanismus in Gang setzt⁴⁵⁾. Dabei bleibt die Konfiguration am Reaktionszentrum erhalten, was die Annahme eines Brückenkopf-carboniumions erspart.

Da bei der Desaminierung aus den angeführten Gründen keine Cyclopropylverbindungen isoliert werden können, wurde die alkalische Spaltung von Nitrosoharnstoffen gewählt, die ebenfalls über ein Diazoniumion zum Carboniumion führt⁴⁶⁾⁴⁷⁾. Ein Norcarandiazoniumion müßte dementsprechend ein Norcarancarboniumion ergeben. Die

nukleophilen Agenzien zum Abfangen desselben sollten so beschaffen sein, daß die entstehenden Produkte einen Vergleich zur Solvolyse des Norcaranbromids ermöglichen, d.h. Norcaranbromid und Norcaranmethylläther bzw. Cycloheptenylmethylläther. Als Reaktionsmilieu für die alkalische Spaltung von Norcaran-nitrosoharnstoff bot sich deshalb eine methanolische Methylatlösung an, gegebenenfalls unter Zusatz von Bromid.

3.3. Mechanismus der alkalischen Spaltung von Nitrosoharnstoffen.

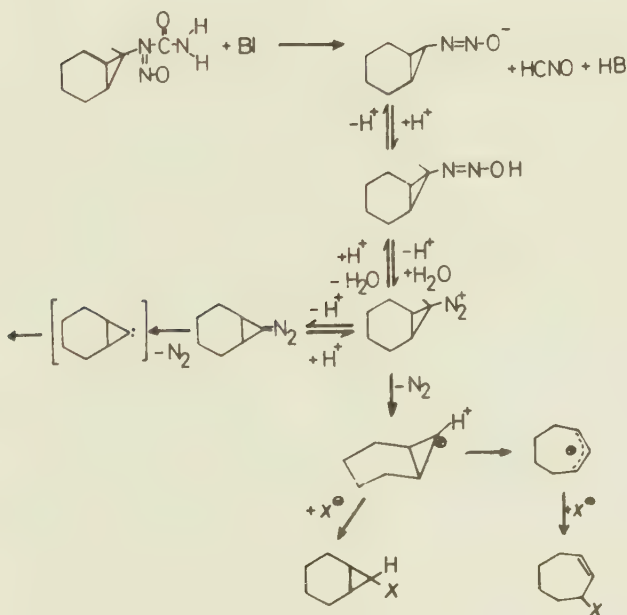
Die bei der Spaltung auftretenden einzelnen Stufen sind durch zahlreiche Experimente weitgehend gesichert ⁴⁶⁻⁵⁵⁾. Zunächst wird durch die Base ein Proton aus der NH_2 -Gruppe herausgelöst, wobei ein Diazotatanion und Cyansäure entstehen ⁴⁶⁾. Das Diazotat konnte als Salz isoliert werden ⁴⁸⁾. Bei einem unlängst durchgeführten Versuch wurde das Diazotat isoliert und wieder zur Reaktion gebracht. Es ergab die gleichen Produkte wie der entsprechende Nitrosoharnstoff ⁴⁹⁾. Somit handelt es sich hier wohl um eine Zwischenstufe, die allen Nitrosoharnstoffen bei alkalischer Zersetzung gemein ist.

Über das Diazoniumhydroxid, das mit dem Diazotat in einem Säure-Base Gleichgewicht steht, bildet sich durch Wasserabspaltung in protischem Lösungsmittel das Diazoniumion, welches unter N_2 -Abgabe in ein Carboniumion zerfällt. Je nach Substituent sind aliphatische Diazoniumionen mehr oder weniger instabil. Neuerdings gelang die Isolierung "aliphatischer" Diazoniumionen, die sich von Chelaten der β -Dicarbonylverbindungen ableiten ⁵⁰⁾.

Daneben tritt noch eine weitere instabile Zwischenstufe auf, die mit dem Diazoniumion im Gleichgewicht stehende Diazoverbindung ³⁶⁾⁵¹⁾⁵²⁾. Das mesomere Diazoniumion

wird durch Basen zur Diazoverbindung deprotoniert und zwar schon in schwach alkalischem Milieu ⁴⁷⁾. Die Reaktion ist reversibel. Diazoniumion und Diazoverbindung bilden ein Säure-Base Paar ³⁶⁾⁴⁶⁾⁴⁷⁾. Mit wachsendem p_H -Wert tritt folglich eine Verschiebung zugunsten der Diazoverbindung ein, die unter Verlust von N_2 weiter zerfällt. Bei hoher Basenkonzentration wird also die Ausbeute an Substitutionsprodukten des Kations sinken. Andererseits wird bei niedriger Basenkonzentration die Umlagerungstendenz eines Carboniumions begünstigt sein.

Schema III



Nach Untersuchungen am Cyclopropyldiazoniumion tritt bis zu einem p_H -Wert von ungefähr 9,5 keine nennenswerte Menge an Diazoverbindung auf. Erst bei höherem p_H macht sich das Gleichgewicht bemerkbar, das sich sehr rasch einstellt ⁴⁷⁾. Der Zerfall von Diazocyclopropanen führt zu Allenen ⁴⁷⁾⁵⁴⁻⁵⁶⁾.

3.4. Spaltung von N-Nitroso-N-norcaran-7-exo-harnstoff bei hoher Basenkonzentration.

In einem Vorversuch wurde exo-Norcaran-nitrosoharnstoff in absolutem Methanol mit Kaliummethylat umgesetzt. Es wurde deshalb bei hoher Basenkonzentration gearbeitet, um ein eventuell auftretendes Cyclopropylkation mit Sicherheit abfangen zu können. Vorgelegt wurde eine gut gerührte Lösung von Kaliummethylat in Methanol. Die Bedingungen wurden so gewählt, daß nach Zugabe von 0,001 Mol Nitrosoharnstoff in Methanol die Lösung 2-molar an Methylat war. Das Zutropfen der Nitrosoharnstofflösung dauerte ungefähr 15 min. Die gelbe Lösung entfärbte sich schnell, und es entwickelte sich Stickstoff. Nach weiterem halbstündigem Rühren wurde die Reaktionslösung in Wasser geschüttet und mit Pentan ausgeschüttelt. Die getrocknete und zum Teil abgedunstete Pentanlösung wurde gaschromatographiert. Neben einigen niedrigsiedenden Produkten entstand in der Hauptsache eine Substanz, welche in der Retentionszeit mit exo-Norcaran-7-methyläther übereinstimmte. Daraufhin wurde der Ansatz in größerem Maßstab durchgeführt und die Pentanlösung am präparativen Gaschromatographen (GCI-Eigenbau des hiesigen Institutes) getrennt. Das Kernresonanzspektrum der isolierten Substanz zeigte ein Singulett zwischen 3,2 und 3,3 ppm mit der Intensität 3 ($\text{CH}_3\text{O}-$), ein Triplett bei 2,8 ppm mit der Intensität 1 und zwischen

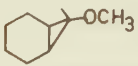
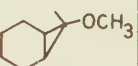
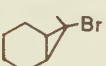
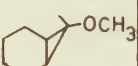
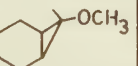
0,9 und 2,0 ppm ein Multiplett mit der Intensität 10 (siehe Anhang). Die kleine Kopplungskonstante von 3,0 cps läßt auf trans-Kopplung im Cyclopropanring schließen. Somit liegt exo-Norcaran-7-methyläther vor (Vergleichspräparat siehe Versuchsteil).

Da nun sichergestellt war, daß die Reaktion in der erwarteten Weise verlief, konnte die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von verschiedenen Bedingungen untersucht werden.

3.4.1. Spaltung von exo-Norcaran-Nitrosoharnstoff mit Methylat in Gegenwart von Bromid und Azid.

Statt Kaliummethylat wurde bei den folgenden Ansätzen Lithiummethylat verwendet, weil es sich leichter in Pulverform darstellen und deshalb besser dosieren ließ. Die zur Umsetzung gelangenden Mengen waren so berechnet, daß die anfängliche Konzentration an Base nach beendeter Reaktion nur noch halb so groß war. Im Falle der 4-molaren LiOCH_3 -Lösung wurde folgendermaßen verfahren: zu einer Lösung von 0,608g LiOCH_3 in 4 ml absolutem CH_3OH , welche 2-molar an LiBr war, tropfte eine Lösung von 0,182g Norcarannitrosoharnstoff in 3,5 ml CH_3OH . Die Nitrosoharnstofflösung war ebenfalls 2-molar an LiBr . Es wurden nur Salze mit demselben Kation verwendet, obwohl die Art des Kations ohne Einfluß auf den Reaktionsverlauf ist ⁴⁷⁾. In zwei weiteren Ansätzen wurde statt LiBr Lithiumazid verwendet. Wie das Bromid so war auch das Lithiumazid, wenigstens zu Beginn der Reaktion, nur teilweise gelöst.

Tabelle III.

Base	LiBr	Produkte	%	Verhältnis	Ges.-Ausb. %
4 - m	2-molar		28,0	1,0	32,0
LiOCH ₃			4,0	0,2	
2 - m	2-molar		25,0	1,0	28,5
LiOCH ₃			3,5	0,2	
Base	LiN ₃	Produkte	%	Verhältnis	Ges.-Ausb. %
2 - m	2-molar		14,0	1,0	21,0
LiOCH ₃			7,0	0,5	
^{+) 0,5-m}	2-molar		22,5	1,0	42,5
LiOCH ₃			22,0	0,9	

^{+) Dieser Ansatz wurde in präparativem Maßstab durchgeführt.}

Die Gesamtausbeuten bei den ersten beiden Ansätzen sind ungefähr gleich, ebenso das Verhältnis der Reaktionsprodukte untereinander. Sie wurden gaschromatographisch anhand von authentischen Substanzen identifiziert. Aufgrund der Reaktionsprokte kann man nicht mit Sicherheit auf ein Norcaranarboniumion als Zwischenstufe schließen. Wenn auch von anderer Seite dargelegt werden konnte, daß die Cyclopropyllderivate nicht aus einem Ionenpaar hervorgegangen sein können ⁴⁷⁾, so wäre es doch denkbar, daß ein Teil des Norcaranäthers durch einen Vorderseitenangriff ⁵⁷⁾ des stark nukleophilen Methylats auf das Diazoniumion entstanden ist. Auch konnte die Bildung von Cyclopropylderivaten aus der entsprechenden Diazoverbindung bei hoher Basenkonzentration nicht ausgeschlossen werden ⁴⁷⁾.

Im Vergleich zum Methylat ist das Bromion nur schwach basisch. Bei einem Norcaranankation als Zwischenstufe müßte dieses als "freies" Ion vorliegen. In zwei nebeneinander laufenden Konkurrenzreaktionen wird es von den beiden Anionen substituiert. Bei den durchgeführten Reaktionen muß die Substitution so rasch verlaufen sein, daß eine Isomerisierung unterblieb.

Die Ansätze mit Azid weichen von den vorhergehenden in Beziehung auf die Produktverteilung erheblich ab. Der Ansatz mit 0,5 molarer Methylatlösung wurde im präparativen Maßstab wiederholt und die beiden Reaktionsprodukte isoliert. Das Kernresonanzspektrum des exo-Norcaran-methyläthers stimmte mit dem aus dem Ansatz mit Kalium-methylat gewonnenen überein. Die Struktur des Azids konnte jedoch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Beim gaschromatographischen Vergleich mit 1-Cyclohepten-3-azid differierten die Retentionszeiten dieser beiden Azide erheblich. Ebenso unterschieden sich ihre IR-Spektren, die beide eine intensive Azidbande aufwiesen (Anhang). Das Spektrum des mutmaßlichen Norcaranazids wies im Be-

reich von 9.75 - 10.0 μ , der für substituierte Cyclopropane charakteristisch sein soll⁵⁸⁻⁶⁰⁾, eine Bande bei 9,8 μ auf, die auch bei fast allen im Verlauf dieser Arbeit dargestellten Cyclopropylverbindungen mehr oder weniger stark vorhanden war. Das IR-Spektrum wurde sofort nach der gaschromatographischen Trennung angefertigt. Demgegenüber scheiterte ein Versuch, ein Kernresonanzspektrum herzustellen daran, daß das Azid sehr unbeständig ist und sich, sowohl in reiner Form als auch mit CCl_4 verdünnt, selbst in der Kälte schnell zersetzt. In einem Infrarotspektrum, das nach der Zersetzung aufgenommen wurde, fehlte die Azidbande. Ein Gaschromatogramm ergab eine einheitliche Substanz mit geringerer Retentionszeit.

Wenn auch kein vollgültiger Beweis dafür vorliegt, daß es sich um das exo-Norcaranazid handelt, so wird die Annahme doch durch das Ergebnis der beiden ersten Ansätze und durch das Infrarotspektrum gestützt.

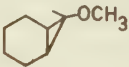
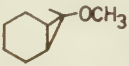
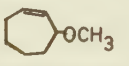
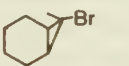
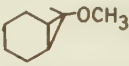
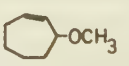
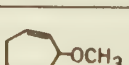
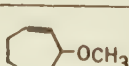
Das Verhältnis der Reaktionsprodukte bei den Umsetzungen mit Azid hat sich zuungunsten des Äthers verschoben. Da das Azidion und das Bromidion in ihren nukleophilen Eigenschaften ungefähr gleich sein sollten, kann das Azid, wenigstens zu einem Teil, nicht aus derselben Vorstufe hervorgegangen sein wie das Bromid. Eine Möglichkeit besteht in einem Angriff des Azidions an die Diazoniumgruppe des Diazoniumions unter Bildung eines Diazoazides, das unter N_2 -Abspaltung in das Azid übergeht⁶¹⁾. Dabei bleibt die Konfiguration des exo-Norcarandiazoniumions erhalten, die resultierende Verbindung müßte dann das exo-Norcaranazid sein. Eine genaue Entscheidung hierüber läßt sich allerdings nicht treffen.

3.5. Spaltung von exo-Norcaran-Nitrosoharnstoff mit schwachen Basen.

Interessant war es nun, zu erfahren, wie sich eine geringere Konzentration an Methylat auswirkt. Verwendet wurden dazu Suspensionen von Kaliumcarbonat und Kaliumbicarbonat in Methanol. Als Base wirkte auch hier das durch CO_3^{2-} und HCO_3^- aus Methanol in Freiheit gesetzte Methylat, welches aber wegen der verhältnismäßig geringen Basizität der Anionen in wesentlich geringerer Konzentration vorlag als bei der LiOCH_3 -Lösung. Gearbeitet wurde unter den gleichen Bedingungen wie vorher. Die Suspensionen waren zu Beginn 2-molar an Carbonat bzw. Bicarbonat, am Ende der Reaktion noch 1-molar. Die Konzentration an LiBr war sowohl in der vorgelegten als auch in der zugetropften Lösung 2-molar. Bei einem weiteren Ansatz wurde 2-molare Lithiumazid-Lösung vorgelegt. Das Azidion entspricht in der Basizität etwa dem HCO_3^- -Anion, die Konzentration an Methylat sollte hier ähnlich der bei der Bicarbonatlösung sein.

Der Ansatz mit Carbonat entspricht den Ansätzen mit reinem Methylat. Selbst hier ist die Basenkonzentration noch hoch genug, um jedes eventuell auftretende Norcarancarboniumion sofort abzufangen. Auch die Gesamtausbeute liegt mit 30% in der Größenordnung der ersten Ansätze. Bei Zusatz von Bromid entsteht nun zusätzlich umgelagertes Produkt, 1-Cyclohepten-3-methyläther. Eine Erklärung hierfür wäre folgende: durch den Zusatz von Fremdsalz (LiBr) wird die Dissoziation von K_2CO_3 zurückgedrängt. Da das Bromidion naturgemäß kein Methylat freisetzen kann, sinkt die Konzentration von Methylat gegenüber der reinen Carbonatlösung ab. Durch die Verminderung an Base hat das Norcarancarboniumion eine größere Lebensdauer und kann zum Teil isomerisieren. Die Konzentration an Base reicht offensichtlich aus, den Nitrosoharnstoff in ein Diazoniumion zu überführen,

Tabelle IV.

Base	LiBr	Produkte	%	Verhältnis	Ges.-Ausb. %
2-m K_2CO_3					30,0
2-m K_2CO_3	2-molar		21,0	1,0	38,0
			7,0	0,33	
			10,0	0,5	
2-m $KHCO_3$	2-molar		23,0	1,0	86,0
			40,0	1,74	
			23,0	1,0	
2-m $KHCO_3$			30,0	1,0	70,0
			40,0	1,3	
2-m LiN_3			23,0	1,0	74,0
			16,0	0,7	
			24,0	1,1	
			11,0	0,5	

welches in das Norcaranarboniumion zerfällt. Das Verhältnis Norcaranbromid/exo-Norcaranmethylläther ist gegenüber den Versuchen mit LiOCH_3 stark angestiegen. Die Konzentration des Bromidions im Vergleich zum Methylat ist nun so hoch, daß es erfolgreich bei der Substitution konkurrieren kann. Als umgelagertes Produkt entsteht nur Cycloheptenylmethylläther, da 1-Cyclohepten-3-bromid unter den Reaktionsbedingungen nicht beständig ist. Sein Anteil ist also im 1-Cyclohepten-3-methylläther mit enthalten.

Bei dem Ansatz mit $\text{KHCO}_3/\text{LiBr}$ tritt der Trend zur Umlagerung noch stärker in Erscheinung. Eine noch geringere Basenkonzentration mit einer relativ hierzu höheren Konzentration an Bromidionen läßt die Menge an Umlagerungsprodukt weiter anwachsen, ebenso die Menge an Norcaranbromid, welche die des Norcaranäthers erreicht hat.

Beim Ansatz mit KHCO_3 ohne Bromidzusatz übertrifft der Anteil der Umlagerung den der direkten Substitution. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, daß durch das Fehlen von Bromidionen bei niedriger Methylatkonzentration die Lebensdauer eines freien Norcaranarboniumions weiter erhöht wird. Daß ein solches während der Reaktion vorliegt, ist sehr wahrscheinlich. Ein exo-Norcarandiazoniumion kann sich nicht zum 7-Ring isomerisieren, wie es die Regel von Hoffmann und die Solvolysebeispiele zeigen, da in unserem Fall die sterisch nicht mögliche trans-Öffnung erfolgen müßte. Dagegen ist bei einem Zweischnittmechanismus, wie er am Anfang diskutiert wurde (S.4), die Richtung der Rotation nicht mehr vorgegeben, das Carboniumion kann nun auch durch cis-Öffnung zum 7-Ring isomerisieren.

Wie erwartet, trat auch mit LiN_3 allein eine Spaltung des Nitrosoharnstoffs ein. Die Gesamtausbeute entspricht ungefähr dem Ansatz mit KHCO_3 . Das 1-Cyclohepten-3-azid

Tabelle V.

Base	2-m K_2CO_3 +2-m LiBr	2-m $KHCO_3$ +2-m LiBr	2-m $KHCO_3$	2-m LiN_3
	4,40	1,15	0,75	1,74

konnte durch Vergleich mit authentischer Substanz identifiziert werden. Geht man davon aus, daß es sich bei dem isomeren Azid um Norcaranazid handelt (s.25/26), so ist hier das Verhältnis von Bicyclus zu umgelager-tem Produkt wieder gestiegen (Tab.V).

Ein Vergleich ist am besten mit dem Ansatz $KHCO_3/LiBr$ möglich. Bei beiden ist die Methylatkonzentration gering neben einer hohen Konzentration an Anionen ähnlicher Nukleophilie ⁶²). Daß ein Teil der Azidionen als undissoziierte HN_3 vorliegt, wird zum Teil dadurch ausgeglichen, daß LiN_3 sehr viel besser in Methanol löslich ist als LiBr.

Setzt man also beim Ansatz $KHCO_3/LiBr$ die Summe der Äther zum exo-Norcaranbromid, dem durch das Bromion entstandenen Substitutionsprodukt, ins Verhältnis, so resultiert der Wert 2,7 (Tab.IV). Beim gleichen Verfahren für das Azid muß man berücksichtigen, daß das Cycloheptenylazid zum Cycloheptenyläther hinzugerechnet werden muß, weil beim Ansatz $KHCO_3/LiBr$ der Anteil des Cycloheptenylbromids mit im Äther steckt. Man erhält hier den

Wert 2,1. Das bedeutet eine stärkere direkte Substitution durch das Azidion. Bei gleicher Nukleophiliekonstante von Azidion und Bromidion würde das heißen, daß das Norcaranazid zum Teil aus einer anderen Vorstufe entstanden sein muß (Diazoazid, S.26) als das Norcaranbromid.

Ins Auge fallend sind die steigenden Ausbeuten mit fallender Basenkonzentration. Wie bereits erwähnt, verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen Diazoniumion und Diazoverbindung mit wachsender Methylatkonzentration zur Diazoverbindung hin, die unter Stickstoffverlust zerfällt. Entsprechende Versuche mit Cyclopropylnitrosoharnstoffen ergaben primär einen Zerfall der Diazoverbindung in ein Carben ⁵⁵⁾⁵⁶⁾⁶³⁾. Diazoverbindung und Carben können in ein Allen übergehen. Das Carben konnte als Spiroverbindung bzw. als Einschleibungsprodukt (in Diäthyläther) nachgewiesen werden. Wurde die Diazoverbindung als Pyrazolinderivat abgefangen, entstand nur noch wenig Allen. Die Diazoverbindung ist also die Vorstufe zum Carben.

Im Falle des Norcarannitrosoharnstoffs wäre demnach die Bildung von Norcarancarben zu erwarten, dessen Einschleibungsprodukte von Moore identifiziert worden sind ⁶⁴⁾⁶⁵⁾. Es entsteht z.B. bei der Einwirkung von Methylolithium auf Norcarandibromid bei tiefen Temperaturen.

In einem Kontrollversuch wurde Norcaran-7,7-dibromid mit LiCH_3 bei -30° umgesetzt, die Mischung 2 Stunden bei Zimmertemperatur nachgerührt und aufgearbeitet. Als Vergleich diente die Umsetzung von Norcaran-Nitrosoharnstoff mit 2-molarer methanolischer LiOCH_3 -Lösung. Bei der gaschromatographischen Untersuchung stellte sich heraus, daß bei beiden Ansätzen zwei niedrigsiedende Produkte entstanden waren, deren Retentionszeiten übereinstimmten. Allerdings waren es, verglichen mit dem Norcaranäther, nur wenige Prozent.

Bei der Substitution des Norcaranarboniumions entstanden nur exo-Produkte. Jedenfalls konnte kein endo-Isomeres gefunden werden, was wegen der sterischen Verhältnisse am Norcaranmolekül verständlich ist. Bei einem nukleophilen Angriff auf die endo-Position an C₇ ist die sterische Hinderung naturgemäß sehr groß. Sie fehlt bei der Substitution von der exo-Seite. Das Verhältnis von sterischer Hinderung zur Umlagerungstendenz des Cyclopropylkations ist hier wohl so, daß die exo-Substitution extrem begünstigt ist.

Immerhin erschien es wünschenswert, mit endo-Norcarannitrosoharnstoff einen Kontrollversuch durchzuführen. Würden auch hier ausschließlich die exo-Isomeren auftreten, so wäre damit bewiesen, daß die exo-Substitution des Norcaranarboniumions tatsächlich auf sterischer Hinderung beruht. Ein teilweiser Vorderseitenangriff des Methylats auf das exo-Norcarandiazoniumion wäre ausgeschlossen.

Wichtig ist dies im Hinblick auf das Entstehen des Norcaranazids. Bei einem Diazoazid als Zwischenstufe müßte das endo-Norcaranazid entstehen, jedoch in geringerer Ausbeute als das exo-Azid, da die Bildung eines endo-Diazoazids ebenfalls sterisch gehindert sein müßte.

Die Absicht, durch Umsetzung von endo-Norcarannitrosoharnstoff Aufschlüsse über den Reaktionsverlauf zu erhalten, scheiterte daran, daß es nicht möglich war, die dafür als Ausgangsmaterial benötigte endo-Norcaranbonsäure-(7) in präparativer Menge darzustellen. Mit Hilfe eines Pd-Katalysators bei der Anlagerung von Diazoessigester an Cyclohexen entstand zwar eine beträchtliche Menge an endo-Ester. Die saure wie die alkalische Verseifung erbrachten jedoch so gut wie keine endo-Säure. Ein Austausch von Lithium gegen Brom beim Norcaran-7-endo-bromid, wo die Lithiumverbindung beim Behandeln mit CO₂ das Salz der endo-Säure hätte liefern können, scheiterte ebenfalls.

4. Alkalische Spaltung von N-Nitroso-N-bicyclo(3.1.0)hexyl-6-exo/endo-harnstoff.

Da es nicht möglich war, den sterischen Verlauf der alkalischen Spaltung von exo-Norcaran-Nitrosoharnstoff an seinem endo-Isomeren zu kontrollieren, mußte eine Verbindung gesucht werden, die einen dem Norcarangerüst ähnlichen Aufbau aufwies. Diese Bedingung erfüllt zum Beispiel der N-Nitroso-N-bicyclo(3.1.0)hexyl-6-endo-harnstoff. Da Abweichungen in der Produktverteilung im Vergleich zum Norcaranharnstoff zu erwarten waren, mußte auch das exo-Isomere untersucht werden. Beide Verbindungen lassen sich ohne größere Schwierigkeiten herstellen. Sie wurden unter denselben Bedingungen umgesetzt wie der Norcarannitrosoharnstoff, jedoch ohne Zusatz von Bromid, da weder das Bicyclo(3.1.0)hexyl-6-endo/exo-bromid noch das 1-Cyclohexen-3-bromid die nötige Stabilität für eine gaschromatographische Untersuchung aufweisen.

Wie aus Tabelle VI zu entnehmen ist, lieferten beide Nitrosoharnstoffe die gleichen Produkte, 1-Cyclohexen-3-methyläther und 1-Cyclohexen-3-azid. Die Produkte wurden isoliert und mit Hilfe von authentischen Substanzen und der IR-Spektren identifiziert. Die Ausbeuten liegen hier wesentlich niedriger als bei den Umsetzungen von Norcaran-Nitrosoharnstoff. Die Ansätze wurden zum Teil mehrere Male wiederholt, die Nitrosoharnstoffe frisch eingesetzt. Bei Probeansätzen mit LiBr-Zusatz entstand wahrscheinlich das 1-Cyclohexen-3-bromid, was sich an einem Cyclohexadien-1,3-Peak im Gaschromatogramm bemerkbar machte.

Das Bicyclo(3.1.0)hexan-System ergibt also nur umgelagertes Produkt. Eine Aussage über den sterischen Verlauf bei der alkalischen Spaltung der bicyclischen Nitrosoharnstoffe läßt sich nicht machen

Ausbeute in %						
	28	34	30	46	16	aus exo-
	—	—	—	—	28	Nitroso- Harnstoff
Base	4-m LiOCH ₃	2-m LiOCH ₃	2-m K ₂ CO ₃	2-m KHCO ₃	2-m LiN ₃	
	30	34	32	46	16	aus endo-
	—	—	—	—	28	Nitroso- Harnstoff

Tabelle VI. Übersicht über die Reaktionsbedingungen der Umsetzungen von N-Nitroso-N-bicyclo(3.1.0)hexyl-6-endo/exo-harnstoff.

Bei näherer Betrachtung ist der Reaktionsverlauf allerdings nicht so überraschend, wie es zuerst den Anschein hat. Bicyclo(3.1.0)hexan-6-Derivate sind, verglichen mit Norcaranderivaten, sehr instabil. Skell und Sandler konnten beispielsweise das 6,6-Dibrombicyclo(3.1.0)hexan schon bei 0-25° mit wässriger Silbernitratlösung zum 2-brom-2-cyclohexen-1-ol isomerisieren²²⁾. Die Tendenz zum Übergang in das weniger gespannte Cyclohexenylsystem ist also sehr ausgeprägt. Ähnlich ist es bei anderen Bicyclo(3.1.0)hexan-Derivaten.

Mit der Reihe Bicyclo(4.1.0)heptan - Bicyclo(3.1.0)hexan - Bicyclo(2.1.0)pentan wurden Protonierungsversuche am Cyclopropanring gemacht ⁶⁶⁾. Beim Bicycloheptan war die innere Spaltung (die Spaltung der Bindung zwischen C_1 und C_6 /"internal bond fission") zum Cycloheptanderivat nur gering. Als Reaktionsprodukte überwogen substituierte Cyclohexane. Beim Bicyclohexan war die innere Spaltung wesentlich stärker, beim Bicyclopentan war sie 100%. Substituierte Cyclobutanderivate traten nicht auf. Das Ausmaß an innerer Spaltung steht hier als Maß für die Spannung, welche die verschiedenen Systeme kennzeichnet. Der Übergang vom Bicyclus in die entsprechende alicyclische Verbindung geht auch beim Bicyclo(3.1.0)hexan mit einer Verminderung an Spannungsenergie einher und ist deshalb begünstigt.

Bei der alkalischen Spaltung von N-Nitroso-N-Bicyclo-(3.1.0)hexyl-harnstoff ist wahrscheinlich das Bicyclo(3.1.0)hexyl-Kation für die Isomerisierung verantwortlich.

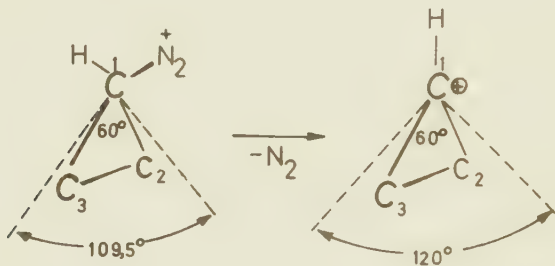
Abb.9



Die Abweichung vom Tetraederwinkel beträgt beim Cyclopropanring formal 49° . Das bedeutet, daß die einzelnen C-C - Bindungen beispielsweise gegenüber denen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen gespannt sind. Beim Übergang in ein ebenes Carboniumion steigt die Abweichung vom Tetraederwinkel um rund 10° und damit die innere Spannung. Cyclopropylverbindungen reagieren deshalb

bei S_N1 - und S_N2 -Reaktionen besonders langsam 11). Da die Ablösung des Stickstoffs nur eine geringe Aktivierungsenergie erfordert und die sich bildende Stickstoffmolekel äußerst stabil ist, ist der Übergang

Abb. 10



vom Diazoniumion in ein Carboniumion besonders begünstigt und zum Teil exotherm 57). Beim Übergang vom Bicyclo(3.1.0)hexyl-nitrosoharnstoff in das Cyclopropylkation, tritt neben der inneren Spannung noch eine zusätzliche zwischen C_2 und C_3 auf, weil der Cyclopentanring gegenüber dem Cyclohexanring (Sesselform) um 6,5 Kcal/Mol energiereicher ist (Pitzerspannung). Die Tendenz zur Ringöffnung, verglichen mit dem Norcaradien-carboniumion, ist hier sehr viel höher. Die Ringöffnung erfolgt zwischen C_2 und C_3 zum mesomeriestabilisierten Cyclohexenylkation.

5. Zusammenfassung.

- 1.) Im Gegensatz zu den Solvolysen von Cyclopropyltosylaten und -halogeniden ist der Zerfall des exo-Norcaran-diazoniumions ein Zweistufen-Prozeß. Durch Verlust von N_2 entsteht das Norcarancarbooniumion, welches sich zum Cycloheptenylkation isomerisieren kann. Eine Isomerisierung auf der Stufe des exo-Diazoniumions widerspricht der Regel von Hoffmann und Woodward.
- 2.) Bei hoher Konzentration an nukleophilen Agenzien kann das Norcarankation vollständig abgefangen werden. Dabei ist ein teilweiser S_N2 -Angriff von der Seite der N_2 -Gruppe nicht auszuschließen.
- 3.) Bei sinkender Konzentration an nukleophilen Agenzien steigt die Lebensdauer des Norcarankations. Es kann zum Cycloheptenylkation isomerisieren.
- 4.) Die Umsetzungen mit Azid scheinen zum Teil nach einem anderen Mechanismus zu verlaufen als die mit Methylat und Bromid.

Experimenteller Teil.

Vorbemerkung.

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heiztisch-mikroskop bestimmt und sind unkorrigiert.

IR-Spektren: Perkin-Elmer Infracord und Perkin-Elmer 421

NMR-Spektren: Varian A 60 (Varian Assoc.)

6. exo-Norcaran-carbonsäure-(7)

6.1. Diazoessigester ⁶⁷⁾⁶⁸⁾.

Ein Gemisch von 60g Natriumnitrit in 160 ml Wasser, 600ml Tetrachlorkohlenstoff und 100g Glykokollesterhydrochlorid in 200 ml Wasser (p_H ungefähr 1,3) wurde eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt. Nachdem sich die wäßrige Phase von der organischen geschieden hatte, wurde erstere mehrere Male mit CCl_4 extrahiert und die Extrakte zusammen mit der organischen Phase des Reaktionsgemisches mit $NaHCO_3$ -Lösung neutralisiert, bis die wäßrige Schicht deutlich alkalisch blieb. Anschließend wurde mit $CaCl_2$ getrocknet, das CCl_4 abdestilliert und der Diazoessigester im Vakuum über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert.

$$Kp_{(12)} = 45^0$$

Ausbeute: 80,5g = 70%

Lit: 94,6% beim vierten Teil
des Ansatzes.

6.2. exo-Norcaran-7-carbonsäureäthylester ⁶⁹⁾.

176g Cyclohexen und 10g Kupferkatalysator (s.u.) wurden auf etwa 80^0 erwärmt. Dazu wurde unter Rühren eine Mischung von Diazoessigester (80,5g) und Äther im Gewichtsverhältnis 1:1 so zugetropft, daß sich pro Minute ungefähr 40 ml Stickstoff entwickelten, die in einer an

die Apparatur angeschlossenen Gasbürette gemessen wurden. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wurden der Äther und nicht umgesetztes Cyclohexen abdestilliert und der Norcaran-carbonsäureester bei 12 Torr fraktioniert.

$$K_{p(12)} = 10^5 - 10^6$$

Ausbeute 69g = 58%

IR-Banden: 3,35; 3,4; 3,5; 5,8; 6,9; 7,05; 7,35; 7,5;
7,7; 7,9; 8,3; 8,4; 8,6; 8,7; 9,15; 9,55;
9,7; 9,85; 10,2; 10,5; 10,6; 11,5; 11,8; 12,0
12,8; 14,3;

6.2.1. Kupferkatalysator.

In eine warme, konzentrierte Lösung von 230g kristallisiertem Kupfer-II-Sulfat wurden spatelweise 65g Zinkstaub gegeben, wobei das Kupfer amorph ausfiel und die Lösung sich stark erwärmte. Nach dem Abfiltrieren des Kupfers wurde dieses mit Aceton gründlich gewaschen und im Vakuum getrocknet.

6.3. exo-Norcaran-carbonsäure-(7) 70).

69g exo-Norcaran-7-carbonsäure-äthylester wurden 10 Stunden mit 7%-iger äthanolischer Kalilauge gekocht (42g KOH in 600 ml Äthanol). Gegen Ende der Verseifung wurden noch 150 ml KOH zugegeben. Der Überschuß an Kaliumhydroxid wurde mit CO_2 (Trockeneis) ausgefällt, die alkoholische Mutterlauge im Vakuum eingedampft und der Rückstand, ein gelbes Öl, in 700 ml warmem Wasser gelöst. Die Säure wurde mit 2n-HCl ausgefällt und aus Methanol/Wasser (7:3) zweimal umkristallisiert.

Fp: 96°

Lit: $95 - 96^{\circ}$

Ausbeute: 42g = 73%

Lit: 84%

IR-Banden: 3,3; 3,4; 3,5; 5,9; 6,85; 6,9; 7,3; 7,7; 8,15
8,5; 9,25; 9,85; 10,0; 10,6; 11,6; 11,7; 11,9
12,8; 14,5

6.4 exo-Norcaran-bromid-(7) ⁷¹).

Es wurden 22g exo-Norcaran-carbonsäure-(7) (0,156 Mol) und 27,2g (0,125 Mol) rotes Quecksilber-II-oxyd, beides staubfein gepulvert und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet, in 50 ml absolutem CCl_4 (über P_2O_5 getrocknet und destilliert) unter Rühren und Ausschluß von Licht mit 24,8g (0,156 Mol) Brom tropfenweise versetzt. Das Brom war um das Doppelte mit CCl_4 verdünnt. Als sich kein CO_2 mehr entwickelte, wurde vom Quecksilberbromid abfiltriert, das CCl_4 im Vakuum abgezogen und das Norcaran-7-bromid destilliert.

$$K_p(16) = 78^\circ$$

$$\text{Ausb: } 16,5g = 60\%$$

$$n_D^{22} = 1,5010$$

$$\text{Lit: } n_D^{25} = 1,5137$$

NMR-Spektrum siehe Anhang.

Bei der gaschromatographischen Untersuchung ergab sich eine Verunreinigung des Rohprodukts von 12% endo-Norcaranbromid-(7). Zur Reindarstellung wurde das Rohprodukt deshalb gaschromatographisch aufgearbeitet.

Präparativer Gaschromatograph: Eigenbau des hiesigen Institutes (GCI).

Säule: 2m-O-Säule (2 cm Durchmesser/15% Siliconfett auf Sterchamol)

Trägergas: Helium

Eine Probe von 250 mg endo-Norcaran-carbonsäure-(7) wurde durch Munsdiecker-Abbau (s.6,4) ebenfalls in das Bromid überführt. Es resultierten 90% exo-Bromid und 10% endo-Bromid (gaschromatographische Analyse).

7. endo-Norcaranbromid-(7).

7.1. Norcaran-7,7-dibromid 72).

10 g Halium wurden unter getrocknetem Stickstoff in 300 ml tert.-Butanol, zuletzt unter Erhitzen, gelöst. In die Lösung wurden 238g Cyclohexen gegeben, die Mischung auf 0° abgekühlt und 78g Bromoform innerhalb einer Stunde zugetropft, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches auf etwa 8° anstieg. Nach weiteren 15 Minuten Rühren wurde die Lösung in das doppelte Volumen Wasser geschüttet, durchgeschüttelt, die helle organische Phase abgetrennt und mit Na₂SO₄ getrocknet. (Die Extraktion der wäßrigen Phase mit n-Pentan ergab kein Norcaran-dibromid.) Nach Entfernen des überschüssigen tert.-Butanols und des Cyclohexens wurde der Rückstand fraktio-niert.

$$K_{p(0.5)} = 60 - 63^{\circ}$$

$$\text{Lit: } K_{p(0.5-0.6)} = 60 - 63^{\circ}$$

$$n_D^{22} = 1,5580$$

$$\text{Lit: } n_D^{22} = 1,5578$$

$$\text{Ausb: } 45,5\% = 70\%$$

$$\text{Lit: } 74\%$$

7.2. endo-Norcaranbromid-(7) 9).

57,15g (0,225 Mol) Norcaran-7,7-dibromid in 550 ml Eisessig wurden unter Rühren auf 55° erwärmt (Wasserbad mit Kontaktthermometer). Dann wurden innerhalb von 2 Stunden 145,2g (2,22 g-Atom) Zinkstaub allmählich zugegeben, wobei die Temperatur der Lösung weiter stieg. 48 Stunden lang wurde unter langsamem Rühren eine Temperatur von 65° beibehalten. Danach wurde abgesaugt, das Filtrat in 2 Liter kaltes Wasser geschüttet und mehrere Male ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde bis zur bleibenden alkalischen Reaktion mit 4n-KOH ge-waschen, darauf mit Wasser. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄

und Abdampfen des Äthers wurde das Monobromid über eine Vigreux-Kolonne destilliert.

$K_p(11) = 68 - 73^\circ$

$n_D^{22} = 1,5170$, $n_D^{25} = 1,5151$

Ausb: 26g = 68%

Lit: 31% bei 1,1-Dibromspirohexan.

Die gaschromatographische Analyse ergab, daß das endo-Bromid mit etwa 12% exo-Bromid verunreinigt war. Die gaschromatographische Aufarbeitung geschah wie bei 6.4.

Analyse: $C_7H_{11}Br$ (175,1)

ber: C 48,02; H 6,35; Br 45,63

gef: 48,61; 6,22; 45,04

NMR-Spektrum s. Anhang.

8. N-Nitroso-N-norcaran-7-exo-harnstoff.

8.1. exo-Norcaran-7-carbonsäure-azid ⁷³⁾.

12g (0,086 Mol) exo-Norcaran-carbonsäure-(7) wurden in 30 ml Wasser suspendiert und soviel Aceton zugegeben (ungef. 80 ml), bis alle Säure gelöst war. Unter Kühlung auf 0° wurden 10,2g (0,1 Mol) Triäthylamin in 170 ml Aceton vorsichtig zugetropft. Dann wurde eine Lösung von 12,5g (0,11 Mol) Chlorameisensäure-äthylester in 75 ml Aceton unter Rühren und Kühlung zugegeben. Nach weiterem halbstündigem Rühren bei 0° wurden 8,6g (0,13 Mol) Natriumazid in 30 ml Wasser gelöst, langsam in die Lösung getropft und das Ganze noch eine Stunde bei 0° gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung in Eiswasser geschüttet, mit Äther mehrere Male extrahiert, die ätherische Lösung einmal mit Wasser gewaschen und 24 Stunden im Kühlschrank über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Äthers bei 20°

(Trockenrohr vorschalten) wurde das Säureazid als rot-braunes Öl isoliert.

8.2. N-Norcaran-7-exo-harnstoff 74)75).

Das Azid wurde in 70 - 80 ml über Natrium getrocknetem Toluol gelöst und auf 60 - 80° heißem Wasserbad solange erhitzt, bis sich kein Stickstoff mehr entwickelte. Die Apparatur war mit einem Trockenrohr verschlossen. Der Stickstoff wurde in einem Azotometer aufgefangen.

Ausbeute: log Isocyanat (1680 ml N₂) = 85%

Das in Toluol gelöste Isocyanat wurde auf 0° abgekühlt und anschließend eine Stunde lang über KOH getrocknetes Ammoniak eingeleitet. Der weiße Niederschlag wurde abgesaugt, das Filtrat im Vakuum eingengt und abermals in der Kälte mit NH₃ behandelt. Die vereinigten Niederschläge wurden mit wenig Toluol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 9,9g Rohprodukt = 85%

Fp: 164 - 168°

Das reine, aus Essigester umkristallisierte Produkt hatte den Schmelzpunkt 168-170°.

Analyse: C₈H₁₄N₂O (154,08)

ber: C = 62,35%	gef: 62,32%
H = 9,08	9,00%
N = 18,17%	18,31%

IR-Banden in Nujol: 2,9; 3,15; 3,35; 3,45; 4,9; 6,0; 6,2;
7,1; 7,7; 9,8; 12,8; μ

8.3. N-Nitroso-N-norcaran-7-exo-harnstoff 76).

Zu 3,5g Harnstoff wurden ca. 100 ml 70%-ige Essigsäure gegeben und die Lösung auf 0° gekühlt. Dazu wurde unter Rühren 2g NaNO₂ in Wasser zugetropft. Nach weiterem viertelstündigem Rühren wurde die gelbe Lösung in Eiswasser

geschüttet, wo sich die Nitrosoverbindung in gelbgrünen Flocken abschied. Der Nitrosoharnstoff wurde abgesaugt, mehrmals mit wenig kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, getrocknet und aus Äther/Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 3g = 60%

Zers. Punkt: 95°

Analyse: $C_8H_{13}N_3O_2$ (183,22)

ber: C = 52,44%	gef: 52,90%
H = 7,15%	7,20%
N = 22,94%	22,47%

IR-Banden in Nujol: 2,95; 3,05; 3,1; 3,3; 3,4; 3,5; 5,7; 5,85; 6,2; 6,3; 6,9; 7,1; 7,7; 8,2; 8,8; 8,9; 9,2; 9,4; 9,5; 9,8; 10,2; 10,6; 10,9; 11,8; 12,3; 12,9; 14,5 μ

9. Cycloheptenylbromid 78)77)

30,0g Cyclohepten und 55,5g N-Bromsuccinimid wurden in 200 ml abs. CCl_4 unter getrocknetem Stickstoff erhitzt und dann, nach Zugabe von 0,5g Dibenzoylperoxyd unter Rückfluß gekocht. Nach 30 Minuten war die Reaktion beendet. Das auf der Lösung schwimmende Succinimid wurde abgesaugt und das Filtrat solange mit 5%-iger wäßriger $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, bis sich kein CO_2 mehr entwickelte und die wäßrige Phase deutlich alkalisch blieb. Nach dem Waschen mit Wasser wurde über Na_2SO_4 getrocknet und über eine Kolonne destilliert.

$K_p(5) = 59^\circ$

$n_D^{20} = 1,5321$

Lit: $n_D^{20} = 1,5323$

Ausbeute: 24,6g = 45%

Lit: 55%

10. N-Nitroso-bicyclo(3.1.0)hexyl-6-exo-harnstoff.

10.1. Diazoessigester (s.6.1.)

10.2. Kupferkatalysator (s.6.2.1.)

10.3. Bicyclo(3.1.0)hexan-6-exo-carbonsäure-äthylester⁷⁹⁾.

In ein Gemisch von Cyclopenten und n-Hexan im Verhältnis 8:10 (120 ml Cyclopenten auf 155 ml n-Hexan, $K_p=55^\circ$, gegen Ende der Reaktion etwa 60°) mit log Kupferkatalysator wurden 57g Diazoessigester , die mit dem gleichen Volumen des obigen Azeotrops verdünnt waren, langsam zutropft. Die Stickstoffentwicklung betrug 15-20 ml pro Minute. Das Azeotrop wurde gewählt, da dessen Siedetemperatur erheblich über der des Cyclopentens liegt (45°), und Versuche mit reinem Cyclopenten⁷⁹⁾ nur zu geringen Ausbeuten geführt hatten. Nach beendeter Reaktion wurde vom Katalysator abgesaugt, das Azeotrop im Vakuum abgezogen und das zurückgebliebene gelbe Öl fraktioniert.

$$Kp_{(13)} = 90 - 92^\circ$$

Ausbeute: 34,5g = 47%

Lit: 20%

Der fraktionierte Ester wurde, um Verunreinigungen festzustellen, gaschromatographisch untersucht.

Gerät: Perkin-Elmer Fraktometer F6

Säule: 2m K-Säule (15% Polyäthylenglykol)

Temp: 140°

Verhältnis von exo-zu endo-Verbindung: 5,1 : 1

Verunreinigungen ungefähr 5%

Ausbeute an reinem exo-Ester somit 27g = 36,5%

IR-Banden (Film): 3,3; 3,4; 5,8; 3,5; 6,9; 7,1; 7,55;
7,9; 8,15; 8,6; 9,3; 9,55; 9,8; 10,1;
11,0; 11,5; 11,9; 12,4; 13,9 μ

10.4. Bicyclo(3.1.0)hexan-6-exo-carbonsäure 79).

34g des exo-Esters wurden 2,5 Stunden lang mit 7%-iger KOH am Rückflußkühler leicht am Sieden gehalten (150g 96%-iges Äthanol + 10,5g KOH). Gegen Ende der Verseifung wurden noch etwa 50 ml äthanolische KOH zugegeben. Aus der abgekühlten Lösung wurde das überschüssige KOH mit CO_2 (Trockeneis) gefällt, vom Niederschlag abgesaugt und das Filtrat eingeeengt bis ein hellbraunes Öl verblieb. Dieses wurde in 200 ml warmem Wasser gelöst und mit 2n-HCl gefällt. Die ausgefallene Säure wurde abgesaugt. Aus dem Filtrat wurde die restliche Säure mit Äther extrahiert und vorsichtig zur Trockene eingedampft. Die beiden Kristallfraktionen wurden bei Zimmertemperatur in Methanol gelöst und soviel Wasser zugegeben, bis eine leichte Trübung bestehen blieb. Daraus kristallisierte die Säure, zuletzt bei einer Temperatur von etwa -15° , rein weiß aus. Sie wurde im Vakuumexsikkator getrocknet.

Fp: 59 - 60°

Ausbeute: 16g = 71% (bezogen auf exo-Ester.)

10.5. exo-Azid (s. 8.1.)

10.6. exo-Harnstoff (s. 8.2.)

Ausbeute an Rohprodukt: aus 10,8g Säure 9g Harnstoff = 75%. Aus Essigester zweimal umkristallisiert: Fp = $164-165^\circ$. Der Harnstoff läßt sich nur in der Kälte längere Zeit aufbewahren.

Analyse: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (140,20)

ber: C = 59,97%	gef: 59,86%
H = 8,63%	8,41%
N = 19,99%	18,97%

IR-Banden in Nujol: 2,9; 3,2; 3,45; 3,5; 6,0; 6,3; 7,6;
7,9; 9,5; 9,75; 11,9; 12,15; 12,6;
12,9; 14,0 μ

10.7. N-Nitroso-N-bicyclo(3.1.0)hexan-6-exo-harnstoff.

1g exo-Harnstoff (0,007 Mol) und 0,65g geglähtes Na-Acetat (0,0077 Mol) wurden in 50 ml abs. Äther aufgeschlämmt und auf -5 bis 0° gekühlt. Dazu wurden unter Rühren 0,71g N_2O_4 (0,0077 Mol) in 30 ml Äther langsam zugetropft und noch eine Stunde nachgerührt. Dann wurde abgesaugt, der Rückstand mehrere Male mit Äther ausgezogen und die vereinigten Ätherfraktionen auf 0° abgekühlt. Beim wiederholten Waschen mit wenig Wasser, um den größten Teil der entstandenen Säure zu entfernen, wurden kleine Eisstücke zugegeben. Die Ätherische Lösung wurde im Kühlschrank über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum bei 0° vorsichtig eingeengt und zwischendurch mit Pentan verdünnt. Der sich abscheidende gelbe, äußerst zersetzliche Nitrosoharnstoff wurde abgesaugt, mit wenig Eiswasser und Pentan gewaschen und im verdeckten Vakuumexsikkator getrocknet.

Ausbeute: 0,7g = 66%

Zers. Punkt: 85°

Analyse: $C_7H_{11}N_3O_2$ (169,19)

ber: C = 49,69%	gef: 50,00%
H = 6,56%	6,49%
N = 24,84%	25,10%

IR-Banden in Nujol: 2,95; 3,0; 3,1; 3,3; 3,4; 3,5; 5,7;
5,85; 6,3; 6,7; 7,9; 8,2; 8,5; 8,9;
9,4; 9,5; 9,6; 9,9; 10,0; 10,3; 11,2
11,7; 12,9; 13,9; 14,3 μ

Der Nitrosoharnstoff war äußerst empfindlich und mußte sofort eingesetzt werden.

11. N-Nitroso-N-bicyclo(3.1.0)hexan-6-endo-harnstoff⁷⁹⁾.

11.1. Bicyclo(3.1.0)hex-2-en-6-endo-carboxaldehyd.

Zu einer gut gerührten Suspension von 106g (1,0 Mol) trockenem Na_2CO_3 in einer Lösung von 74,5g (0,81 Mol) Bicyclo(2.2.1)heptadien und 650g Methylenchlorid wurden 75g 41%-ige Peressigsäure (0,405 Mol) gegeben, welche vorher mit 2g geglühtem Na-Acetat behandelt worden war, um eventuell anwesende H_2SO_4 zu entfernen. Die Temperatur wurde auf 20° gehalten, das Zutropfen dauerte etwa 45 Minuten. Nachdem die Mischung noch 2 Stunden gerührt worden war, war die Peressigsäure verbraucht (Titration). Es wurde abgesaugt, der Niederschlag mit Methylenchlorid gewaschen und die vereinigten Filtrate fraktioniert.

Ausbeute: 26g = 61%

Lit: 30g = 70%

$\text{Kp}_{(70)} = 78 - 81^\circ$

Lit: $\text{Kp}_{(75)} = 84 - 86^\circ$

11.2. Bicyclo(3.1.0)hex-2-en-6-endo-carbonsäure.

Der Aldehyd (25g = 0,23 Mol) wurde mit 140g AgNO_3 , 280 ml Wasser und 180 ml abs. Äthanol vermischt und stark gerührt. Dazu wurden innerhalb einer Stunde 70g NaOH in 450 ml Wasser gegeben. Die Mischung wurde über Nacht stehen gelassen, das Filtrat mit Äther gewaschen, mit 5n-HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Abziehen des Äthers und Abkühlen auf etwa -40° kristallisiert die Säure in farblosen Nadeln aus.

Ausbeute: 17,4g = 73%

Lit: 87%

$\text{Fp: } 89 - 91^\circ$

Lit: $91,5^\circ$

11.3. endo-Bicyclo(3.1.0)hexan-6-carbonsäure.

200mg PtO_2 wurden in 125ml trockenem Essigester suspendiert und 1,5 Stunden lang vorhydriert. Die Säure (10,5g) wurde in 125 ml Essigester gelöst und zu dem Katalysa-

tor gegeben. Nach ungefähr 20 Minuten war die Hydrierung beendet (1,95 Liter H_2 = 94% d. Theorie). Die Lösung wurde abgesaugt, der Essigester abdestilliert und das Rohprodukt aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 9g = 84%

Fp: 83 - 84,5°

Lit: 83°

IR-Banden in Nujol: 3,4; 3,5; 5,85; 8,1; 8,3; 8,7; 9,2;
9,85; 10,7; 11,5; 12,3; 13,3 μ

11.4. endo-Bicyclo(3.1.0)hexan-6-carbonsäureazid (s. 8.1.)

11.5. endo-Bicyclo(3.1.0)hexan-6-harnstoff (s. 8.2.)

Ausbeute an Rohprodukt: aus 10,8g Säure 8,5g = 71%

Aus Essigester zweimal umkristallisiert:

Fp: 204 - 205°

Analyse: $C_7H_{12}N_2O$ (140,20)

ber: C = 59,97%

gef: 60,19%

H = 8,63%

8,55%

N = 19,99%

19,78%

IR-Banden in Nujol: 3,05; 3,4; 3,5; 5,9; 6,2; 6,35; 7,3;
9,5; 9,9; 13,3; 13,7 μ

11.6. N-Nitroso-N-Bicyclo(3.1.0)hexan-6-endo-harnstoff.
(s. 10.7.)

Ausbeute: 0,6g = 56,5%

Zers. Punkt: 93°

IR-Banden: 2,9; 3,2; 3,4; 3,5; 5,85; 6,2; 6,6; 8,9; 9,5;
9,7; 9,9; 10,1; 11,5; 12,1; 12,4; 13,25 μ

Der endo-Nitrosoharnstoff ist noch instabiler als der exo-Nitrosoharnstoff und konnte nicht analysiert werden.

12. Alkalische Zersetzung von Nitrosoharnstoffen.

Die Bedingungen wurden so gewählt, daß nach beendeter Reaktion die Konzentration an Base 2- bzw. 1-molar war. Die Base wurde vorgelegt. Als Beispiel:

Umsetzung von Norcarannitroso-harnstoff mit 2-molarer LiOCH_3 -Lösung (2-molar an LiBr).

In 4 ml abs. Methanol wurden unter Rühren bei etwa 20° 0,304g LiOCH_3 (0,008 Mol) und 0,7g LiBr gelöst. (Das LiBr lag teilweise als Suspension vor.) Dazu wurde eine Lösung von 0,001 Mol (0,182g) Norcarannitroso-harnstoff in 3,5 ml CH_3OH getropft, die ebenfalls 2-molar an LiBr war. Es wurde 0,0005 Mol Indan als Standard zugegeben und bis zur völligen Entfärbung der Lösung weitergerührt. Darauf wurde mit 8 ml Wasser verdünnt, 3 mal mit je 1,5 ml Pentan ausgeschüttelt, die Pentanlösung bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen und über HgSO_4 getrocknet. Nach ca. 24 Stunden wurde abfiltriert und das Pentan vorsichtig abgedunstet. Die so eingeeengte Lösung wurde gaschromatographisch untersucht.

Sollten die Reaktionsprodukte isoliert und identifiziert werden, so wurde der Ansatz entsprechend der Molzahl des eingesetzten Nitrosoharnstoffes vergrößert und die Stickstoffentwicklung gemessen. Die entwickelte Stickstoffmenge betrug 90 - 95% der Theorie.

Vergleichssubstanzen.

13. Methoxynorcaran 80)81).

1,18g zu Folien gehämmertes und fein geschnittenes Lithium wurde in 40 ml abs. Äther unter getrocknetem Stickstoff mit 11,8g Methyljodid in 60 ml abs. Äther. Der Äther wurde leicht am Sieden gehalten. Nach beendeter Reaktion wurde die Suspension schnell über Glaswolle filtriert, um nicht umgesetztes Lithium zu entfernen.

Der Gehalt an Methyllithium betrug etwa 72%. Die Lösung enthielt Lithiumjodid.

Zu einer Mischung von 11,5g 1,1-Dichlordimethyläther und 8,2g Cyclohexen wurde bei 0° tropfenweise und unter Rühren Lithiummethyllösung zugetropft, bis eine der Reaktionslösung entnommene Probe mit Wasser alkalisch reagierte. Die Temperatur wurde auf 0° gehalten, eine Viertelstunde nachgerührt und die Mischung langsam in Eiswasser geschüttet. Nach der Extraktion mit Pentan wurde dieses mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und fraktioniert.

Ausbeute: 2g = 15%

Verhältnis der Isomeren: exo : endo = 4 : 1

IR-Banden (Film): 3,29; 3,34; 3,39; 3,47; 3,52; 5,9;
6,9; 7,02; 8,22; 8,3; 8,85; 8,94;
9,5; 9,8; 9,9; 10,05; 10,7; 11,78;
13,1; 14,25 μ

13.1. 1-Cyclohepten-3-methyläther.

20 ml 4-molare Kaliummethyllatlösung wurden auf ca. 70° erhitzt und unter Rühren eine Lösung von log 1-Cyclohepten-3-bromid in der gleichen Menge abs. Methanol zuge-
tropft. Die gelbe Suspension wurde nach dem Erkalten in Wasser geschüttet und mit Pentan extrahiert. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, wurde über MgSO_4 getrocknet und fraktioniert. Der Cycloheptenyl-
methyläther wurde gaschromatographisch abgetrennt.

Gaschromatograph: GCI

Säule: 2m O-Säule (15% Siliconöl auf Sterchamol)

Temperatur: 130°

Trägergas: Helium

Analyse: $C_8H_{14}O$ (126,20)

ber: C = 76,13% gef: 76,04%

H = 11,18% 11,20%

IR-Banden: 3,33; 3,4; 3,42; 3,52; 3,56; 3,74; 6,1; 6,88;
6,95; 7,2; 7,42; 7,61; 7,7; 8,3; 8,7; 8,9;
9,2; 9,5; 10,23; 10,85; 11,75; 12,1; 12,75;
14,6 μ

13.2. 1-Cyclohepten-3-azid.

1g wasserfreies Lithiumazid wurde bei ungefähr 60° in der erforderlichen Menge Diglyme gelöst und 2,7g Cycloheptenylbromid zugetropft. Die abgekühlte Lösung wurde in Wasser geschüttet, mit n-Pentan extrahiert, das Pentan vorsichtig abgedampft und das Azid im Gaschromatographen präparativ getrennt.

Ausbeute: 0,9g = 40%

Gaschromatograph: Wilkens-Aerograph

Säule: Carbowax, 6m

Temperatur: 110°

Druck: 320 ml H_2 /min.

IR-Banden: 3,0; 3,34; 3,45; 3,54; 4,0; 4,8; 5,9; 6,1;
6,95; 8,0; 8,8; 9,0; 10,4; 11,8; 12,1; 14,7 μ

NMR-Spektrum s. Anhang.

13.3. Cycloheptadien-(1,3) 82)53)

In einem 500 ml Vierhalskolben wurden 9,2g Natrium (0,4 Mol) unter abs. Xylol bis zum Schmelzpunkt erhitzt. Mit einem Ultra-Turrax-Dispergiergerät wurde das Natrium zu einem feinen Pulver zerstäubt, nachdem vorher die Heizung entfernt worden war, um ein Zusammenschmelzen der Metallpartikel zu verhindern. Nach dem

Dekantieren des Xylols und zweimaligem Waschen des Natriumpulvers mit wenig abs. Äther, wurde mit 400 ml Äther überschichtet. Darauf wurden unter Rühren 18,4g (0,4 Mol) Tropiliden schnell hinzugegeben und danach 42,8g (0,4 Mol) N-Methylanilin zügig zugetropft. Unter Rückfluß des Äthers färbte sich die ursprünglich ockerfarbene Suspension rotbraun. Gegen Ende der Spaltung des Na - Adduktes trat Aufhellung ein. Nach einer weiteren Stunde Rühren wurde vom Bodenkörper dekantiert, der mit wenig Äther gewaschen wurde. Nach dem Entfernen des Äthers wurde über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert.

$$Kp_{760} = 120 - 122^{\circ}$$

$$n_D^{20} = 1,4938 \quad \text{Lit: 1,4969}$$

$$\text{Ausbeute: } 5g = 26\% \quad \text{Lit: } 60\%$$

Das so erhaltene Cycloheptadien war stark verunreinigt. Deshalb wurde ein zweiter Ansatz gemacht, bei welchem 9g Cycloheptenylbromid mit 12,5g Chinolin in einer Destillationsapparatur auf etwa 150° erhitzt wurden. Das Destillat wurde in Äther gelöst, mit 5%-iger HCl gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Danach wurde nochmal fraktioniert. Das so gewonnene Präparat war einwandfrei.

$$Kp_{760} = 123^{\circ}$$

$$n_D^{20} = 1,4963$$

IR-Banden: 3,3; 3,4; 3,45; 3,55; 7,0; 8,0; 8,7; 9,6;
10,5; 11,3; 12,0; 14,7 μ

13.4. 6-Methoxybicyclo(3.1.0) hexan ⁸¹⁾.

Analog 13. aus 1,1-Dichlordimethyläther, Methyllithium und Cyclopenten. Isomerenverhältnis: exo:endo = 1,9:1 aufgrund des NMR-Spektrums ^{81)84.)}.

Präparative gaschromatographische Trennung:

Gerät: Wilkens-Aerograph

Säule: 6m Carbowax

Temperatur: 120°

Druck: 220 ml H₂/min.

Analyse: C₆H₁₂O (112,17)

ber: C = 74,95% gef: 75,02%

H = 10,78% 10,73%

IR-Banden: 3,25; 3,35; 3,36; 3,38; 3,45; 3,5; 6,38; 7,1;
7,55; 8,1; 8,15; 8,25; 8,6; 8,8; 9,15; 9,35;
9,7; 9,9; 10,1; 11,0; 11,5; 11,6; 12,65;
12,9; 13,4 μ

13.5. 1-Cyclohexen-3-bromid.

Aus Cyclohexen und N-Bromsuccinimid s. 9.

13.6. Cyclohexadien-(1,3).

Durch Erhitzen von 1-Cyclohexen-3-bromid mit Chinolin
s. 13.3.

13.7. 1-Cyclohexen-3-azid.

Aus Cyclohexenylbromid und LiN₃ in Diglyme s. 13.2.

IR-Banden (in CCl₄) : 3,3; 3,4; 3,3; 3,5; 3,55; 4,75;
6,05; 6,9; 7,0; 7,2; 7,6; 7,8;
8,0; 8,2; 9,2; 9,6; 10,0; 10,6;
11,2; 11,3; 11,65 μ

NMR-Spektrum s. Anhang

13.8. 1-Cyclohexen-3-methyläther ⁸³⁾.

Analog 13.1. IR-Banden (in CCl₄): 3,3; 3,4; 3,5; 3,55;
6,05; 6,9; 7,0; 7,2; 7,4; 7,6; 8,4; 9,1;
9,25; 9,5; 10,0; 10,75; 11,1; 14,0 μ

14. Solvolyse des endo-Norcaran-7-bromids.

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Rührer wurden 0,01 Mol (1,75g) reines endo-Norcaran-7-bromid mit Äthanolamin auf 30 ml aufgefüllt und das Ganze im Ölbad mit Kontaktthermometer unter Stickstoff auf 130° aufgeheizt. Ein Ansatz des Kolbens war mit einer "Quickfit" Kapillarröhre versehen, in die eine Gummischeibe als Dichtung eingeschraubt war. Mittels einer Injektionspritze mit langer Nadel wurden in verschiedenen Zeitabständen Proben von je 2 ml entnommen. Als Zeitpunkt wurde jeweils der Mittelwert der Zeitspanne zwischen Einstechen und Herausziehen der Injektionsnadel gewählt.

In einem 300 ml Weithalserlenmeyer wurden 20 ml 30%-ige HNO_3 und 10 ml 0,1n- AgNO_3 vorgelegt, auf ca. 80° erhitzt und die 2 ml Reaktionslösung langsam unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche eingespritzt, wobei sofort AgBr ausfiel. Nach dem Verdünnen auf das doppelte Volumen und der Zugabe von 5 Tropfen einer konzentrierten Eisen-III-Nitratlösung (Blindversuch mit 5 Tropfen Indikator), wurde mit 0,1n-Ammoniumrhodanid-Lösung der Überschuß an Silbernitrat bis zum Eintreten der Rotfärbung zurücktitriert.

Dieser Versuch wurde mit verunreinigtem endo-Bromid (Gehalt an exo-Bromid = 12%) wiederholt. Die Einwage war dieselbe wie oben, die Anfangskonzentration C_0 wurde deshalb um 12% korrigiert.

Tabelle VII. Solvolyse von endo-Norcaran-7-bromid in Äthanolamin bei 130°. Anfangskonzentration = $C_0 = 33,3 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

t (min)	0	5,5	45	63	90	105	180	240	
ml 0,1n AgNO ₃	0	1,00	3,00	3,60	4,40	4,75	5,50	5,90	
C _{Bromid} (Mol/l $\cdot 10^{-2}$)	C ₀	28,0	18,3	15,3	11,3	9,6	5,8	3,8	
$\frac{C}{C_0} \cdot (10^{+1})$	10	8,40	5,50	4,60	3,40	2,88	1,74	1,14	
$\lg \frac{C}{C_0}$	2,00	1,92	1,74	1,66	1,53	1,46	1,24	1,06	-2

Tabelle VIII. Solvolyse des verunreinigten Produktes $C_0 = 29,3 \cdot 10^{-2}$ Mol/l (Korrektur für 12% exo-Bromid).

t (min)	0	15	75	135	195	255	435	/	
ml 0,1n-AgNO ₃	0	0,90	3,70	4,80	5,20	5,35	5,50	/	
C _{Bromid} (Mol/l $\cdot 10^{-2}$)	C ₀	24,9	10,8	5,3	3,3	2,6	1,8	/	
$\frac{C}{C_0} \cdot (10^{+1})$	10	8,50	3,68	1,80	1,13	0,89	0,61	/	
$\lg \frac{C}{C_0}$	2,00	1,93	1,57	1,26	1,05	0,95	0,78	(-2)	

Berechnung der Reaktionskonstanten nach

$$2,3 \lg \frac{C}{C_0} = -kt$$

Tabelle IX.

$\lg \frac{C}{C_0}$	1,92	1,74	1,66	1,53	1,46	1,24	1,06	-2
$2,3 \cdot \lg \frac{C}{C_0}$	0,18	0,60	0,78	1,08	1,24	1,75	2,16	
$k \text{ (sec}^{-1} \cdot 10^{-4})$	5,5	2,2	2,0	2,1	2,0	1,6	1,5	

Mittelwert: $k = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{sec}^{-1}$

Tabelle X.

$\lg \frac{C}{C_0}$	1,93	1,57	1,26	1,05	0,95	0,78	-2
$2,3 \cdot \lg \frac{C}{C_0}$	0,16	0,99	1,70	2,18	2,42	2,81	
$k \text{ (sec}^{-1} \cdot 10^{-4})$	1,8	2,2	2,1	1,9	1,6	1,1	

Mittelwert: $k = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{sec}^{-1}$

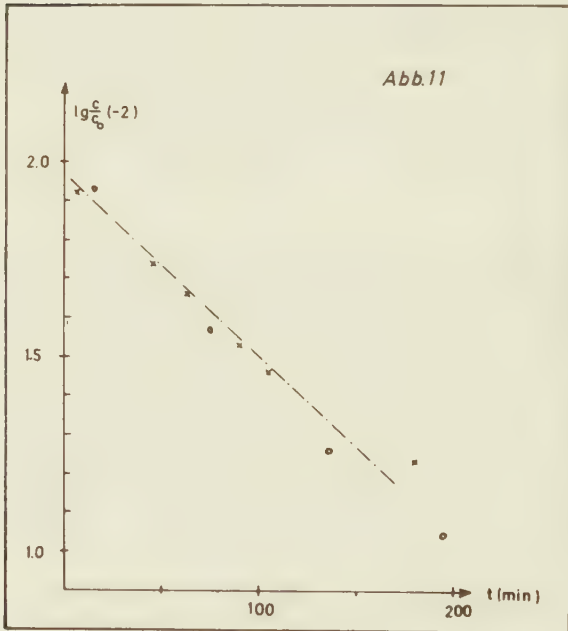
Nimmt man an, daß der erste Wert in der oberen Tabelle auf einen Versuchsfehler zurückzuführen ist, so erniedrigt sich der Durchschnittswert für die Geschwindigkeitskonstante auf $1,9 \cdot 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ und steht damit in guter Übereinstimmung mit dem Wert aus Tabelle X.

Umlagerung des endo-Norcaran-7-bromids in Äthanol-amin bei 130°.

Verlauf nach: $\ln \frac{C}{C_0} = -kt$ bzw. $2,3 \cdot \lg \frac{C}{C_0} = -kt$
(1. Ordnung)

x = reines Norcaranbromid

o = verunreinigtes Norcaranbromid (12% exo).



15. Gaschromatographie.

Die gaschromatographische Identifizierung einer Substanz erfolgte auf verschiedenen Säulen durch Vergleich mit den Retentionszeiten einer authentischen Probe. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, wurden relative Retentionszeiten benutzt. Die Retentionszeiten wurden auf einen Standard (z.B. Pentan) bezogen, dessen Retentionszeit willkürlich festgesetzt wurde.

Die Ermittlung der Peakflächen diente zur quantitativen Bestimmung. Sie wurden durch Multiplikation der Höhe mit der Halbwertsbreite errechnet. Dabei wurde vorausgesetzt, daß isomere Substanzen gleiche Wärmeleitfähigkeiten besitzen, also auch gleiche Peakflächen ergeben.

Um die Absolutausbeuten zu bestimmen, fand die Methode des inneren Standards Anwendung. Eine geeignete Verbindung wurde in genau abgemessener molarer Menge zur Reaktionslösung gegeben. Der Umrechnungsfaktor zwischen innerem Standard und den Reaktionsprodukten wurde an Mischungen der reinen Substanzen bestimmt. Bei der Ausbeuteberechnung wurde vorausgesetzt, daß die durch das Aufarbeiten bedingten Verluste von Standard und Substanz annähernd gleich waren. Dieses Verfahren wurde bei kleinen Ansätzen (ungefähr 0,001 Mol) angewendet.

Analytische Geräte:

1.) Fraktometer F6 (PE)

(Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co.)

O-Säule (15% Silikonfett auf Celite 545, 2m u. 4m)

K-Säule (15% Polyäthylenglykol auf Celite,
2m und 4m)

1G3-Säule (Golay-Säule mit Polypropylenglykol, 50m)

2.) Aerograph, Modell A90-P3 (Ae)

(Wilkens Instrument and Research, Inc.)

Säule: Carbowax-20M (20% Carbowax auf Chromosorb,

6m)

Detektoren: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

Flammionisationsdetektor (FID)

Tabelle XI.

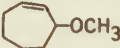
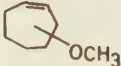
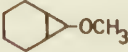
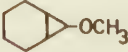
			Hydriert	
Substanz	t (min)	t _(rel.)	t (min)	t _(rel.)
n-Pentan	6,5	10,0	6,5	10,0
	11,8	18,2	9,9	15,2
	25,3	39,0	24,7	38,0
	25,3	39,0	24,7	38,0
	25,8	39,7		
	26,3	40,5		
endo- 	24,3	37,4	24,3	37,4
exo- 	25,3	39,0	25,3	39,0
PE / 1G3 - 80° / 1,5atü N ₂ / 140 ml pro min.				
Teilung: 1:200 / FID				

Tabelle XII.

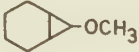
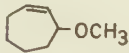
Substanz		t (min)	t _(rel)	Bedingungen
	endo-	9,3	8,6	PE 4m - K-Säule 110° 1,5 atü H ₂ 135 ml / min. WLD
	exo-	9,9	9,1	
		10,2	9,4	
	exo-	22,1	20,4	
	endo-	30,2	27,8	
Indan		21,7	20,0	

Tabelle XIII.

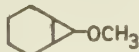
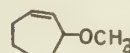
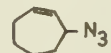
Substanz		t (min)	t _(rel)	Bedingungen
Pentan		1,7	1,0	PE 4m O-Säule 75° 1,6 atü H ₂ 135 ml / min. WLD
	exo-	31,2	18,4	
		29,8	17,5	
Indan		42,2	24,8	
		65,2	38,4	
	exo-	71,6	42,0	

Tabelle XIV.

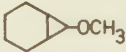
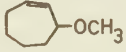
Substanz	t (min)	t _(rel)	Bedingungen
n-Pentan	0,8	1,0	Ae
 endo-	11,8	14,8	Carbowax 90° 220 ml H ₂ /min Detektor 180° WLD
 exo-	12,2	15,3	
	13,0	16,3	
Indan	26,8	33,5	
 exo-	30,0	37,5	

Tabelle XV.

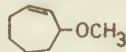
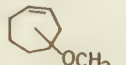
Substanz	t (min)	t _(rel)	Bedingungen
n-Pentan	0,7	1,0	Ae
	7,0	10,0	Carbowax 130° 320 ml H ₂ /min Detektor 170°
 endo-	7,3	10,4	
 exo-	7,5	10,7	

Tabelle XVI.

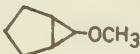
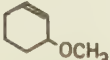
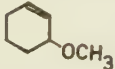
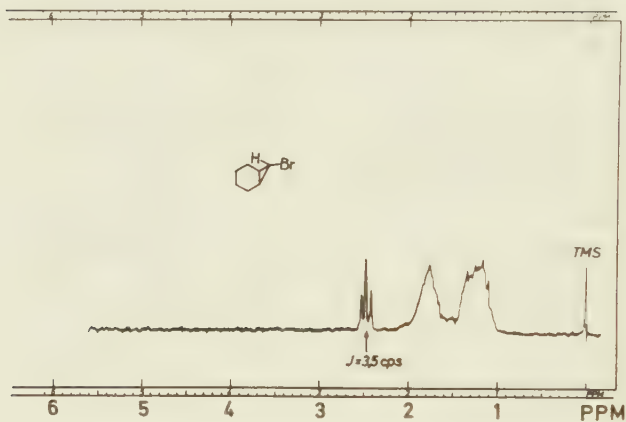
Substanz	t (min)	t _{rel}	Bedingungen
	2,0	2,5	Ae Carbowax 130° 320 ml H ₂ /min. Detektor 170° WLD
 endo-	4,2	5,2	
 exo-	4,4	5,5	
 OCH ₃	5,4	6,8	
(n-C ₅ H ₁₁) ₂ O	8,0	10,0	
 N ₃	13,5	16,9	

Tabelle XVII.

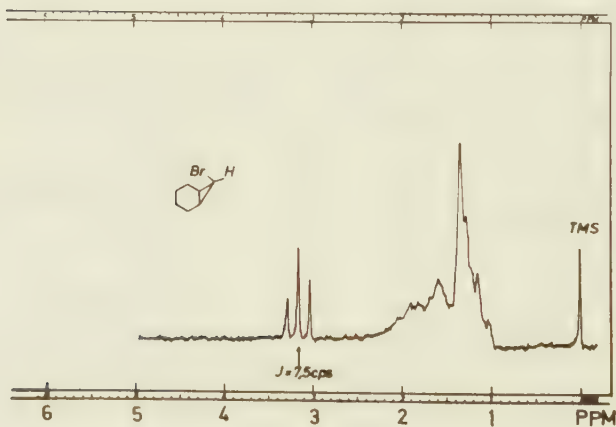
Substanz	t = t _{rel} (min)	Bedingungen
n-Pentan	1,0	PE
 OCH ₃	4,1	2m O-Säule 120°
 N ₃	7,1	0,6 atü H ₂
(n-C ₅ H ₁₁) ₂ O	10,7	58,5 ml/min WLD

16. Anhang.

16.1. Kernresonanzspektren.



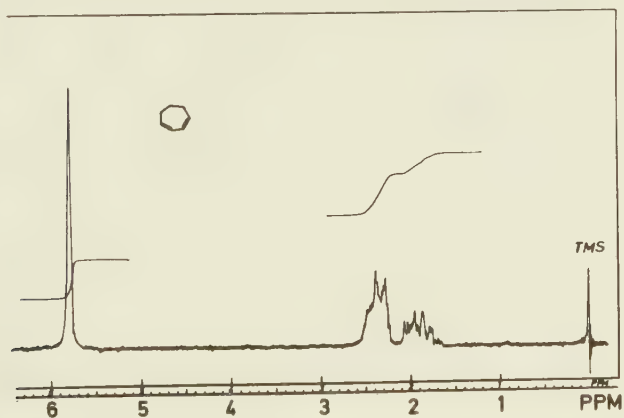
Modellsubstanz



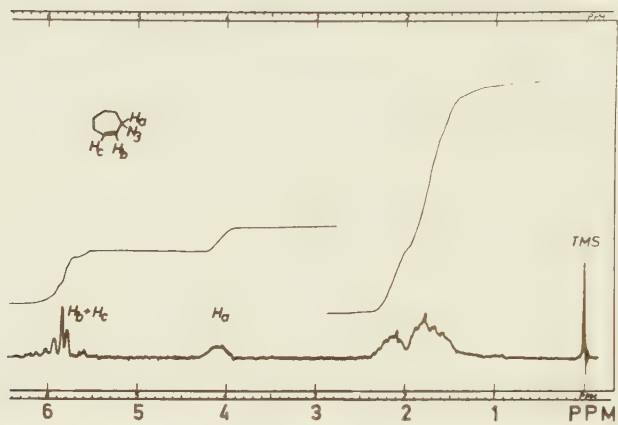
Modellsubstanz



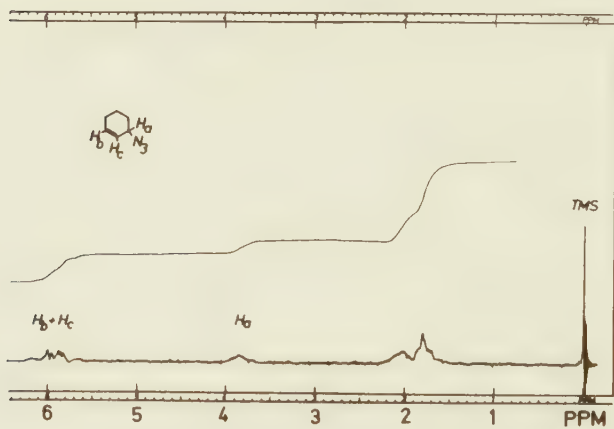
Gemisch isomerer Cyclohepten-methyläther aus der Umsetzung endo-Norcaran-7-bromid mit KOCH_3 . Reaktionsdauer: 90 Stunden, Temperatur: 125°



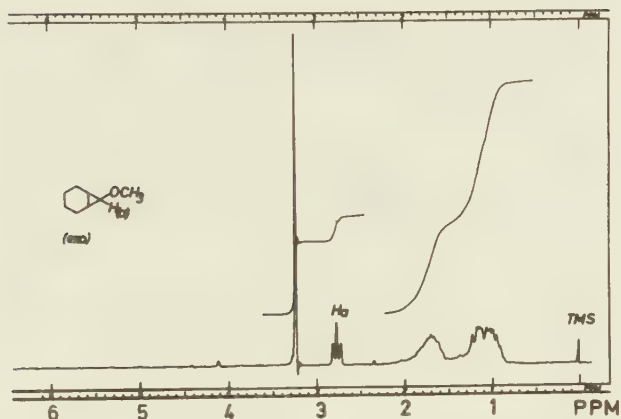
Aus endo-Norcaran-7-bromid + KOCH_3



Modellsubstanz



Modellsubstanz

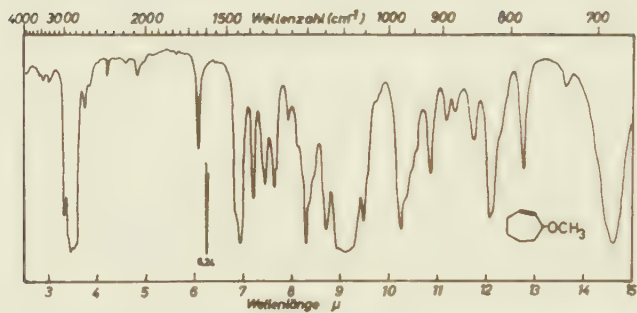


Isoliert aus der Umsetzung N-Nitroso-N-norcaran-7-
exo-harnstoff + $LiOCH_3$.

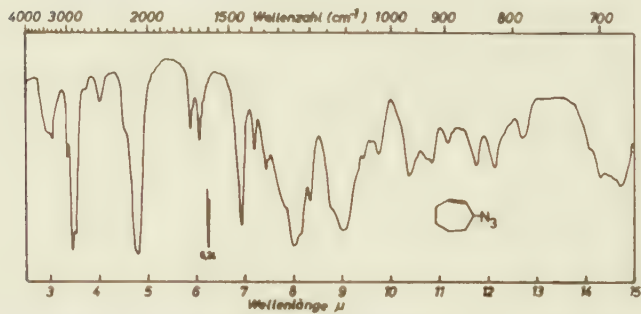
$H_a = 165 \text{ Hz}$; $J = 3 \text{ Hz}$

$CH_3^- = 193 \text{ Hz}$ in Übereinstimmung mit den Literatur-
werten ⁸⁴⁾.

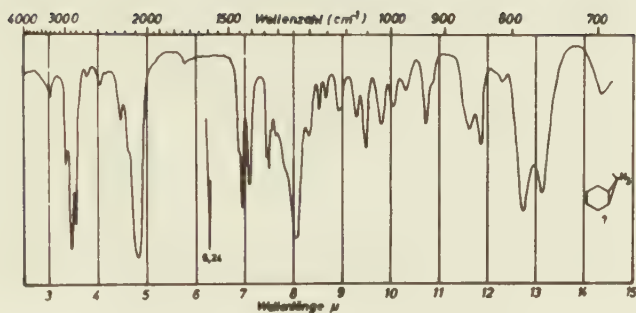
16.2. Infrarotspektren.



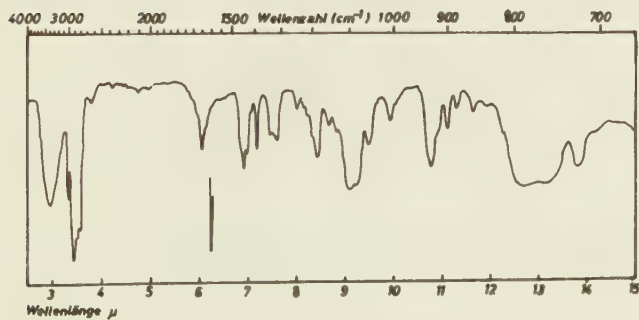
Modellsubstanz



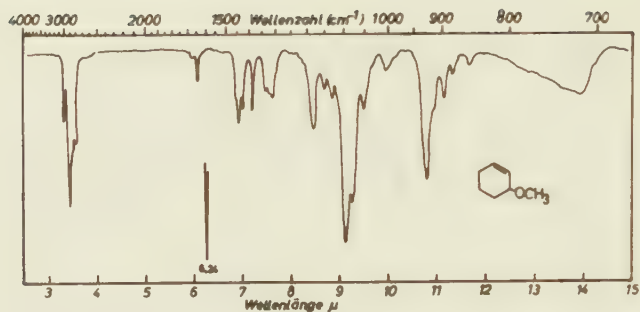
Modellsubstanz



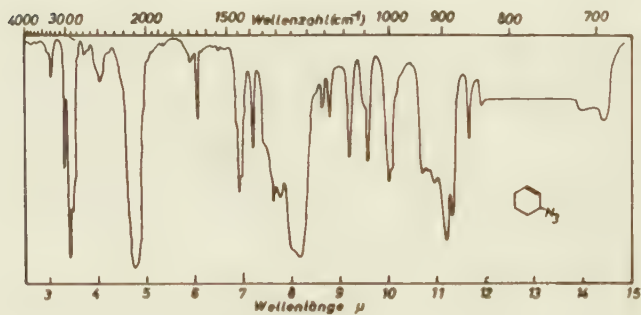
Vermutlich exo-Norcaranazid.



exo-Norcaranazid nach der Zersetzung.



Gleiches Spektrum von Cyclohexenylmethyläther aus den Umsetzungen des N-Nitroso-N-bicyclo(3.1.0)hexyl-6-exo/endo-harnstoffs und der Modells substanz.



Gleiches Spektrum von Cyclohexenylazid aus den Umsetzungen des N-Nitroso-N-norcaran(3.1.0)hexyl-6-exo/endo-harnstoffs und der Modells substanz.

Literaturverzeichnis.

- 1) R. B. Woodward, R. Hoffmann
J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965)
- 2) R. Hoffmann
J. chem. Phys. 39, 1397 (1963)
- 3) H. C. Longuet-Higgins, E. W. Abrahamson
J. Amer. chem. Soc. 87, 2045 (1965)
- 4) K. Fukui
Tetrahedron Letters, 1965, 2009
- 5) P. v. R. Schleyer, G. W. van Dine
J. Amer. chem. Soc. 88, 2868 (1966)
- 6) C. H. De Puy, L. R. Mahoney
J. Amer. chem. Soc. 86, 2653 (1964)
- 7) C. H. De Puy, L. G. Schnack, J. W. Hausser,
W. Wiedemann
J. Amer. chem. Soc. 87, 4006 (1965)
- 8) J. D. Roberts, V. C. Chambers
J. Amer. chem. Soc. 73, 5034 (1951)
- 9) J. A. Landgrebe, D. E. Applequist
J. Amer. chem. Soc. 86, 1536 (1964)
- 10) J. H. Crommwell, M. A. Graff
J. org. Chemistry, 17, 414 (1952)
- 11) H. C. Brown, R. S. Fletcher,
R. B. Johannesen
J. Amer. chem. Soc. 73, 212 (1951)
- 12) H. C. Brown, M. Borkowski
J. Amer. chem. Soc. 74, 1894 (1952)
- 13) A. C. Cope, C. L. Baumgardner
J. Amer. chem. Soc. 78, 2812 (1956)
- 14) W. E. Parham, H. E. Reiff, P. Schwarzentruher
J. Amer. chem. Soc. 78, 1437 (1956)
- 15) W. E. Parham, H. E. Reiff
J. Amer. chem. Soc. 77, 1177 (1955)

- 16) W. E. Parham, R. R. Twelves
J. org. Chemistry, 22, 730 (1957)
- 17) G. Ciamician, M. Dennstedt
Ber. dtsh. chem. Ges. 14, 1153 (1881)
- 18) G. Ciamician, M. Dennstedt
Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 1172 (1882)
- 19) P. de Mayo: "Molecular Rearrangements"
New-York - London
Interscience Publishers
- 20) St. J. Cristol, R. M. Sequeira,
C. H. de Puy
J. Amer. chem. Soc. 87, 4007 (1965)
- 21) J. Sonnenberg, S. Winstein
J. Org. Chemistry, 27, 748 (1952)
- 22) P. S. Skell, R. S. Sandler
J. Amer. chem. Soc. 80, 2024 (1958)
- 23) W. E. Parham, D. Bolon, E. Schweizer
J. Amer. chem. Soc. 83, 603 (1961)
- 24) E. Bergmann
J. org. Chemistry, 28, 2210 (1963)
- 25) W. R. Moore, W. R. Moser, J. E. La Prade
J. org. Chemistry, 28, 2200 (1963)
- 26) R. C. De Selms, Ch. M. Combs
J. org. Chemistry, 28, 2206 (1963)
- 27) R. Hoffmann
J. chem. Physics, 40, 2480 (1964)
- 28) E. S. Gould:
"Mechanismus u. Struktur in der org. Chemie"
Verlag Chemie (1962)
- 29) D. J. Cram, J. E. Mc Carty
J. Amer. chem. Soc. 79, 2866 (1957)
- 30) A. Streitwieser, Jr.
J. org. Chemistry, 22, 861 (1957)

- 31) J. W. Baker, K. E. Cooper,
C. K. Ingold
J. chem. Soc. (London), 1928, 426
- 32) F. C. Whitmore, D. P. Langlois
J. Amer. chem. Soc. 54, 3141 (1932)
- 33) F. C. Whitmore, R. S. Thorpe
J. Amer. chem. Soc. 63, 1118 (1941)
- 34) J. D. Roberts, R. H. Mazur
J. Amer. chem. Soc. 73, 2512 (1951)
- 35) A. Streitwieser, W. D. Schaeffer
J. Amer. chem. Soc. 79, 2888 (1957)
- 36) H. Rinkler
Diss. Marburg/L 1964
- 37) P. Lipp, J. Buchkremer, H. Seeles
Liebigs Ann. Chem. 499, 1 (1932)
- 38) D. E. Applequist, G. F. Fanta
J. Amer. chem. Soc. 82, 6393 (1960)
- 39) J. E. Hodgkins, R. J. Flores
J. org. Chemistry, 28, 3356 (1963)
- 40) N. Kishner
J. Russ. Phys. Chem. Soc. 37, 316 (1905)
- 41) E. J. Corey, R. F. Atkinson
J. org. Chemistry, 29, 2703 (1964)
- 42) P. Lipp, C. Padberg
Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1316 (1921)
- 43) H. Hart, R. A. Martin
J. Amer. chem. Soc. 82, 6362 (1960)
- 44) R. Pettit
J. Amer. chem. Soc. 82, 1972 (1960)
- 45) K. V. Scherer, R. S. Lunt
J. Amer. chem. Soc. 88, 2868 (1966)
- 46) R. Huisgen
Angew. Chem. 67, 439 (1955)

- 47) H. Schütte
Diss. Marburg/L 1966
- 48) A. Hantzsch, M. Lehmann
Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 897 (1902)
- 49) T. K. Tandy, Jr., W. M. Jones
J. org. Chemistry, 30, 4257 (1965)
- 50) K. Bott
Tetrahedron, 22, 1251 (1966)
- 51) E. A. Werner
J. chem. Soc. (London), 115, 1093 (1919)
- 52) F. Arndt, J. Amende
Angew. Chem. 43, 444 (1930)
- 53) A. C. Cope, Leland L. Estes, Jr.
J. Amer. chem. Soc. 72, 1128 (1950)
- 54) W. M. Jones, J. W. Wilson, Jr.,
F. B. Tutwiler
J. Amer. chem. Soc. 85, 3309 (1963)
- 55) W. M. Jones, M. H. Grasley, W. S. Brey, Jr.
J. Amer. chem. Soc. 85, 2754 (1963)
- 56) W. M. Jones, M. H. Grasley, D. G. Baarda
J. Amer. chem. Soc. 86, 912 (1964)
- 57) R. Huisgen, Ch. Rüchardt
Lieb. Ann. Chem. 601, 1 (1956)
- 58) M. E. Ulery, I. R. McGlenon
Tetrahedron, 19, 749 (1963)
- 59) W. v. E. Doering, W. R. Roth
Tetrahedron, 19, 720 (1963)
- 60) M. Hanack, H. Eggensperger, S. Kang
Ber. 96, 2532 (1963)
- 61) R. Huisgen
Angew. Chem. 72, 359 (1960)
- 62) C. G. Swain, C. B. Scott
J. Amer. chem. Soc. 75, 143 (1953)

- 63) W. M. Jones, J. M. Denham
J. Amer. chem. Soc. 86, 944 (1964)
- 64) W. Moore, H. Ward
J. org. Chemistry, 25, 2073 (1960)
- 65) W. Moore, H. Ward, R. Merri^t
J. Amer. chem. Soc. 83, 2019 (1961)
- 66) R. T. LaLonde, Le Roy S. Forney
J. Amer. chem. Soc. 85, 3768 (1963)
- 67) Chem. Abstr. 49, 11690 (1955)
- 68) Org. Synth. 36, 25
- 69) Fr. Ebel, R. Brunner
Helv. chim. Acta, 12, 19 (1929)
- 70) P. S. Skell, R. M. Etter
Proc. chem. Soc. (London), 1961, 443
- 71) S. J. Cristol
J. org. Chemistry, 26, 280 (1961)
- 72) Chem. Abstr. 49, 15805 f (1955)
- 73) J. Weinstock
J. org. Chemistry, 26, 3511 (1961)
- 74) P. A. S. Smith
Org. React. III, 337
- 75) L. W. Jones, J. Ph. Mason
J. Amer. chem. Soc. 49, 2528 (1927)
- 76) Org. Synth. 34, 96
- 77) A. C. Cope, T. A. Liss, G. W. Wood
J. Amer. chem. Soc. 79, 6287 (1957)
- 78) E. Pesch, S. L. Friess
J. Amer. chem. Soc. 72, 5756 (1950)
- 79) J. Meinwald, S. S. Labana,
M. S. Chadha
J. Amer. chem. Soc. 85, 582 (1963)

- 80) H. Gilman, E. A. Zoellner,
W. M. Selby
J. Amer. chem. Soc. 55, 1252 (1933)
- 81) U. Schöllkopf, J. Paust
Angew. Chem. 75, 670 (1963)
- 82) K. Hafner, W. Rellensmann
Ber. 95, 2574 (1962)
- 83) H. B. Hengest, G. D. Meakins,
B. Nicholls, R. A. L. Wilson
J. chem. Soc. (London), 997, (1957)
- 84) U. Schöllkopf
Ber. 98, 2221 (1965)

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich für
die Stellung des Themas, wertvolle Rat-
schläge und finanzielle Förderung während
meiner Arbeit.

Lebenslauf.

Am 25. November 1936 wurde ich, Werner Wilhelm Weisheit, in Kassel als Sohn des Apothekers Wilhelm Weisheit und seiner Ehefrau Maria geb. Hahn geboren.

Im Herbst 1943 kam ich in die Volksschule in Fürstentwald bei Kassel. Aufgrund von Kriegseinwirkungen wechselte ich dann auf Volksschulen in Stralsund und Demmin (Mecklenburg) über.

Ab Mai 1949 besuchte ich das Wilhelmsgymnasium in Kassel, wo ich am 5. März 1958 die Reifeprüfung ablegte.

Im Mai 1958 begann ich mein Chemiestudium an der Philipps - Universität Marburg/Lahn. Am 26. Juli 1961 bestand ich dort die Diplomchemiker - Vorprüfung und am 17. Dezember 1963 die mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung.

Die vorliegende Arbeit wurde von Februar 1964 bis August 1966 im organisch-chemischen Institut der Philipps - Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Kirmse ausgeführt.

